

I. Ueber die regelmäßigen Verwachsungen der verschiedenen Glimmerarten untereinander sowie mit Pennin und Eisenglanz; von G. Rose.

(Aus d. Monatsber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. April 1869 vom Verf. mitgetheilt.)

Die Untersuchungen über die regelmäßigen Verwachsungen des Glimmers entstanden durch die merkwürdigen Untersuchungen von Reusch über die Schlagfigur des Glimmers, d. h. der kleinen Spalten, die sich immer um das kleine Loch bilden, welches man mit einer feinen Stahlspitze in dem Glimmer machen kann ¹⁾. Um die Lage der Schlagfigur in Bezug auf die Krystallflächen des Glimmers mit Genauigkeit bestimmen zu können, bat Hr. Prof. Reusch mich um Uebersendung von möglichst vielen Glimmerproben aus dem mineralogischen Museum, an welchen noch die regelmäßige Begrenzung zu sehen wäre. Ich sandte ihm an dreißig solcher Proben von verschiedenen Fundörtern, die später noch durch andere vermehrt wurden, und welche Hr. Reusch mir sämmtlich zurückschickte, nachdem er an denselben die Lage der optischen Axenebene durch eine eingeritzte Linie angegeben, die Schlagfigur und meistens auch den Winkel der optischen Axen bestimmt hatte ²⁾. Die verschiedenen Uebersendungen machten eine mehrfache Durchmusterung der sämmtlichen Exemplare des Museums

1) Vergl. darüber die Monatsberichte der Akademie von 1868, S. 428 und von 1869, S. 84; oder diese Annalen von 1869 Bd. 136, S. 130 und S. 632.

2) Die sämmtlichen Proben sind im mineralogischen Museum niedergelegt und bilden nun eine sehr schätzenswerthe Bereicherung desselben.

nöthig, und hatten manche Umänderung zur Folge, da nun manche Abtheilungen, die in dem Glimmer gemacht worden sind, mit Sicherheit bestimmt werden konnten.

Da Reusch gezeigt hatte, daß die Spalten der Schlagfigur stets den Seitenflächen des Glimmers, also bei dem zweiaxigen Glimmer den Flächen des rhombischen Prismas von nahe 120° und der Längsfläche, und bei dem einaxigen den Flächen des hexagonalen Prismas parallel gehen, so hat man durch die Schlagfigur ein vortreffliches Mittel um die Lage der Seitenflächen des Glimmers zu bestimmen, wenn diese selbst bei unregelmäßiger Begränzung des Glimmers nicht vorhanden sind. Da nun ferner nach Sénarmont bei dem optisch zweiaxigen Glimmer die optische Axenebene theils der langen, theils der kurzen Diagonale des rhombischen Prismas parallel geht, wodurch zwei Abtheilungen bei dem zweiaxigen Glimmer gebildet werden, so steht im erstern Fall die Spalte der Schlaglinien, die der Längsfläche parallel geht, rechtwinklig auf der optischen Axenebene, im letztern Fall ist sie ihr parallel. Reusch nennt deshalb diese Spalte die *charakteristische Schlaglinie*. Man hat also in der Untersuchung der Schlagfigur nun auch ein Mittel zu bestimmen, zu welcher der beiden Abtheilungen Sénarmont's ein Glimmer gehört; wenn auch die äußere Form nicht bekannt und die Axenebene bestimmt ist. Diefs ist um so wichtiger, da bei dem zweiaxigen Glimmer Spaltungsflächen vorkommen, die parallel den Zuschärfungen ($a : \frac{1}{2} b : \infty c$) des rhombischen Prismas ($a : b : \infty c$) gehen, die unter sich wieder ein rhombisches Prisma von nahe 120° bilden, das wenn die Seitenflächen des ersteren Prismas nicht regelmäßig ausgebildet sind, leicht mit diesem verwechselt werden kann, und auch verwechselt worden ist, wie diels selbst bei Sénarmont der Fall war¹⁾.

Durch diese Beschäftigung mit dem Glimmer wurde meine Aufmerksamkeit wieder auf die vielen regelmäßigen Verwachsungen gerichtet, die bei dem Glimmer vorkommen.

1) Vergleiche die Monatsberichte der Akademie von 1869, S. 85; oder diese Annalen Bd. 136, S. 633.

Ich hatte deren schon mehrere bei früheren Gelegenheiten beschrieben; diese waren nun genauer zu bestimmen, andere neu erkannte zu beschreiben, und andere von andern Mineralogen angegebene zu berichtigen, und es sind diese Untersuchungen, die ich mir erlauben werde, der Akademie hiermit vorzulegen. Da bei den hier zu erwähnenden Glimmern die Lage der Ebene der optischen Axen und die Winkel derselben genau bestimmt sind, so werde ich die Bezeichnung eines jeden Glimmers nach den optischen Axen machen. Der zweiaxige Glimmer enthält nun die Lithion-freien und die Lithion-haltigen Kaliglimmer von Rammelsberg und den Theil seines Magnesiaglimmers, der nur wenig oder gar kein Eisenoxydul enthält, welchen letzteren Dana Phlogopit nennt, wie die beiden ersteren Muscovit und Lepidolith. Der einaxige enthält den größten Theil des Magnesiaglimmers von Rammelsberg, den nämlich mit größerm Eisenoxydulgehalt, den Biotit von Dana ¹⁾).

1. Regelmäßige Verwachsung von zweiaxigem Glimmer erster Art mit einaxigem Glimmer.

Wenn in einem Granite weißer und brauner Glimmer zusammen vorkommen, so sieht man sehr häufig beide in regelmäßiger Verwachsung mit einander, und zwar stets so, daß die Spaltungsflächen des einen in unveränderter Richtung in den andern fortsetzen. In der Regel umgibt der weiße Glimmer den braunen ²⁾). Wenn der Granit feinkörnig, der eingemengte Glimmer also auch kleinblättrig ist, sieht man wohl kaum davon eine Ausnahme; bei grobkörnigem Granite und großblättrigem Glimmer dehnt sich wohl der innere braune Glimmer unregelmäßig aus, dringt stellenweise in den weißen ein und umschließt Parthien weißen Glimmers, wie dies auch von Reufs beobachtet ist ³⁾), zeigt aber auch hier im Allgemeinen immer dasselbe Ver-

1) Vgl. Dana's Mineralogie, 5. Aufl., S. 301.

2) Vgl. darüber meine Abhandlung über den Granit in der Zeitschrift der D. geol. Ges. von 1849, S. 357.

3) Vgl. die Abhandl. der k. k. geol. Reichsanstalt Th. 1, S. 19.

hältniss. Die Gränzen zwischen dem braunen und weissen Glimmer gehen, wo beide regelmässig ausgebildet sind, den äussern Rändern der Spaltungsflächen des weissen Glimmers parallel; ich habe diesen Parallelismus bei dem Glimmer des Granites vom Capellenberge bei Schönberg im Sächsischen Vogtlande in seiner Art sehr schön beobachtet ¹⁾; er ist hier indessen selten wahrzunehmen, weil bei dem im Granit eingemengten Glimmer die Ränder desselben gewöhnlich unregelmässig begränzt sind, und wo er wahrzunehmen ist, bei der Kleinheit der Individuen, selten deutlich; das Berliner mineralogische Museum ist indessen vor einiger Zeit in Besitz einer gröfsern Glimmerplatte von Alstead in New-Hampshire gekommen, an welcher sowohl der braune als der weisse Glimmer in gröfsern Parthien enthalten, und beide wenigstens stellenweise regelmässig begränzt sind, so dafs man sich deutlich von dem angegebenen Verhältniss überzeugen kann.

Der weisse Glimmer von Alstead ist optisch zweiaxig, der braune einaxig. Der Winkel der optischen Axen (φ) des erstern beträgt ungefähr $60^{\circ} 2'$. Die charakteristische Schlaglinie der Schlagfigur steht rechtwinklig auf der optischen Axenebene, der Glimmer ist also erster Art. Der weisse Glimmer vom Capellenberge ist von derselben Art wie der von Alstead, $\varphi = 71^{\circ} 34'$. Die Verhältnisse sind also bei beiden Glimmern, wie sie in Fig. 1, Taf. II angegeben sind, in welcher *mm*b die horizontale Projection des rhombischen Prismas des weissen Glimmers mit dem innern braunen, der Pfeil die Lage der optischen Axenebene und α die charakteristische Schlaglinie der Schlagfigur darstellt. Wie bei dem Glimmer von Alstead und dem Capellenberge, so werden wahrscheinlich alle weissen und braunen Glim-

1) A. a. O. S 357.

2) Es ist schon oben angeführt, dafs alle Bestimmungen der Lage der optischen Axenebene und der Schlagfigur, sowie der Winkel der optischen Axen von Hrn Reusch herrühren, daher dies im Einzelnen nicht weiter erwähnt wird; ich habe aber hier noch zu bemerken, dafs wenn ich in dem Folgenden diese Angaben von Reusch anführe, dies mit seiner ausdrücklichen Erlaubniss geschieht.

mer,
nitit
axig
stern
trisch
bisch
120°
ist e
nau
des
schar
und
Seite
Fläch
lich a
gonal
des v
der m
statt,
stallis
sind
triklin
in ge
chen

Ein
der m
bei M
Besch
führt

1) Es
axig
und
wah
2) Th

mer, die in dem in Massen vorkommenden Granit und Granitit eingewachsen sind, zweiaxig erster Art und einaxig seyn.

Da der braune Glimmer optisch einaxig, der weisse zweiaxig ist, so ist nur das Sechseck, welches die Basis des erstern bildet, wirklich regulär, das des letztern ist symmetrisch. Nach Sénarmont ist auch der Winkel des rhombischen Prismas des zweiaxigen Glimmers nur annähernd 120° , und wenn dieser Glimmer wirklich rhombisch ist, so ist es auch gar nicht wahrscheinlich, daß jener Winkel genau 120° beträgt. Der Parallelismus der Seiten der Basis des braunen und weissen Glimmers ist daher nicht ganz scharf. Aus der regelmässigen Verwachsung des braunen und weissen Glimmer folgt ein strenger Parallelismus aller Seiten auch nicht, es ist hierbei nur nöthig, daß gewisse Flächen und Kanten einander parallel sind, also wahrscheinlich ausser den Spaltungsflächen eine Seitenfläche des hexagonalen Prismas des braunen Glimmers mit der Längsfläche des weissen Glimmers. Etwas Aehnliches findet auch bei der regelmässigen Verwachsung des Feldspaths und Albits statt, wobei der letztere den ersteren bedeckt. Die Krystallisationssysteme, zu welchen die Krystalle beider gehören, sind verschieden, der Feldspath ist monoklinisch, der Albit triklinisch, die Winkel sind sich nur annähernd gleich, und in genau paralleler Stellung befinden sich nur die Längsflächen und die Hauptaxen beider ¹⁾).

2. Zweiaxiger Glimmer erster Art und Lepidolith.

Eine solche Verwachsung habe ich bei dem Glimmer, der mit dem rothen Turmalin in dem Granit von Schaitansk bei Mursinsk im Ural vorkommt, beobachtet, und in meiner Beschreibung von Humboldt's Sibirischer Reise aufgeführt ²⁾. Der Lepidolith umgibt in einem schmalen Saume

1) Es ist aber möglich, daß der Parallelismus doch genau wäre, der zweiaxige Glimmer wäre aber dann nicht rhombisch, sondern hexagonal, und nur auf eine eigenthümliche Weise hemiëdrisch, was mir so unwahrscheinlich nicht scheint.

2) Th. I, S. 464.

den in sechsseitiger Tafel regelmässig ausgebildeten zweiaxigen Glimmer; er ist pfirsichblüthroth, der Glimmer gelblich-weiß und durchscheinend, die Ränder beider sind parallel. Der Glimmer ist erster Art, $\varphi = 71^\circ$. Vor dem Löthrohr verhält er sich wie gewöhnlicher lithionfreier Kaliglimmer. Die optischen Verhältnisse des Lepidoliths waren bei seiner Kleinheit mit Sicherheit nicht auszumachen; vor dem Löthrohr schmilzt er aber unter starker Röthung der Flamme zu einem wasserhellen nach dem Erkalten schneeweißen Glase, daher er wahrscheinlich zweiaxig und erster Art ist¹⁾. Die Verhältnisse also wie in Fig. 9.

3. Zweiaxiger Glimmer zweiter Art und einaxiger Glimmer.

Hierher rechne ich zuerst den Glimmer von South Burge's in Canada, der einen so ausgezeichneten Asterismus zeigt, und den ich schon vor mehreren Jahren beschrieben habe²⁾. Ich wies als Ursache des Asterismus eine große Menge mikroskopischer prismatischer Krystalle nach, die in dem Glimmer regelmässig eingewachsen sind, und deren Längsrichtung den drei Seiten eines gleichseitigen Dreiecks parallel geht. Was für einer Species diese Krystalle angehörten, mußte ich unbestimmt lassen, und nahm nur wegen der Aehnlichkeit der Form an, daß die Krystalle Cyanit seyn möchten. Hr. Descloizeaux war gegen diese Annahme, und äußerte in einer brieflichen Mittheilung darüber die Meinung, daß die Krystalle vielleicht einaxiger Glimmer seyen, was mir nach der nähern Untersuchung der Form der Krystalle und ihrer Verbreitung in dem zweiaxigen

1) Dieß ist nur ein Schluss, den ich vorläufig aus der Untersuchung von Reusch über die Lage der Axenebene der Lithionglimmer, die ich ihm sandte, zog. Dieselben waren hiernach theils erster Art, theils zweiter Art, aber ich fand, daß die ersteren sämmtlich vor dem Löthrohr unter Röthung der Flamme zu einem blasigen nach dem Erkalten schneeweißen Glase, die andern dagegen zu einem grauen mehr oder weniger stark magnetischen Glase, wie namentlich der von Zinnwald, schmelzen. Hiernach wären also die eisenfreien Lithionglimmer zweiaxig und erster Art, die eisenhaltigen zweiaxig und zweiter Art.

2) Diese Annalen von 1862, Bd. 117, S. 632.

Glimmer nun nicht mehr zweifelhaft erscheint. Die Krystalle liegen mit ihren breiten Flächen vollständig in der Ebene der Spaltungsflächen des Glimmers, worin sie eingewachsen sind, und scheinen ebenso deutlich spaltbar zu seyn, wie dieser. Ihrer Form nach erscheinen sie zwar selten in ganz regelmässig sechseitigen Tafeln, sie sind in der Regel langgezogen und haben dadurch ein ganz prismatisches Ansehen, was vielleicht eine Folge ihrer Einnengung in dem zweiaxigen Glimmer ist, auch bei dem in dem Carnallit eingewachsenen Eisenglimmer häufig vorkommt, und solche einfach in die Länge gezogenen Krystalle liegen parallel all den drei Seiten, zuweilen auch den Diagonalen des Sechsecks oft dicht nebeneinander, wie in Fig. 8, a. Nicht selten dehnen sich aber auch die Krystalle zugleich nach mehreren Richtungen aus, die unter Winkeln von 120° , zuweilen auch unter Winkeln von 90° oder 150° , aufeinander stoßen. Dabei kommen die verschiedensten Formen zum Vorschein. Ich habe von diesen in Fig. 8, a, b, c einige bei 360maliger Vergrößerung gezeichnet, ohne im mindesten dadurch alle vorkommenden Verschiedenheiten bezeichnet zu haben, denn nie ist eine Form dieser verzogenen Krystalle wie die andere. Einige schwarze und rothe mikroskopische Krystalle von Eisenglanz kommen auch vereinzelt in dem Glimmer vor, und stets in paralleler Stellung mit ihm. Die drei dunkler gehaltenen Sechsecke Fig. 8, c stellen solche schwarze Eisenglanzkrystalle vor; sie sind hier in derselben Stellung zu dem einaxigen Glimmer gezeichnet, wie sie in der Natur beobachtet sind, nur dafs dazwischen und daneben noch viele andere Glimmerkrystalle vorkommen, die weggelassen sind. Zuweilen kommen einaxiger Glimmer und Eisenglanz miteinander verbunden vor.

Der zweiaxige Glimmer, worin die Krystalle liegen, gehört zu Dana's Phlogopit; der Winkel der optischen Axen ist sehr gering und beträgt nur 15° ¹⁾. Die Schlagfiguren,

1) B. Sillimann giebt diesen Winkel zu ungefähr 10° an (Dana's Mineralogie S. 304), Descloizeaux zu $15^\circ 17'$, wenn der *Mica blond du Canada* derselbe ist. (*Nouvelles recherches sur les prop. opt. d. cristaux.* p. 79.)

die man erhält, sind sehr deutlich, die charakteristische Schlaglinie ist parallel der optischen Axenebene, der Glimmer also zweiter Art. Man erhält ihn gewöhnlich in langen Streifen, deren längere Seiten durch die Flächen $\frac{1}{3}m = (a : \frac{1}{3}b : \infty c)$, die schmalen durch $m = (a : b : \infty c)$ gebildet werden. Die eingewachsenen Krystalle liegen theils parallel den langen Seiten dieser Streifen, theils machen sie damit Winkel von 60° ; der sechsstrahlige Lichtstern, den man sieht, wenn man durch den Glimmer die Flamme einer Kerze betrachtet, steht senkrecht darauf: kleinere Strahlen liegen dazwischen, da einige Krystalle auch parallel den Flächen von $\frac{1}{3}m$ und der Querfläche liegen. Die Verhältnisse sind also, wie es in der Fig. 3 dargestellt ist, worin die eingewachsenen Krystalle durch feine Striche, die Lage des rechteckigen Streifens in dem Glimmerkrystall durch die punktirten und gestrichelten Linien, und die Strahlen des Lichtsterns durch die bloß punktirten Linien angegeben sind. Sind die eingewachsenen Krystalle in der That einaxiger Glimmer, so hat derselbe in diesem Fall gegen den zweiaxigen Glimmer zweiter Art eine andere Lage als gegen den Glimmer erster Art.

Mit dem Glimmer von South Burgefs hatte das mineralogische Museum andere über Fufs große sechsseitige Glimmertafeln von Grenville in Canada erhalten, die wie die vorigen zu dem Phlogopit gehören, und wie diese in der ersten großen Industrie-Ausstellung in London 1862 unter den Canadischen Mineralien aufgestellt waren. Sie haben eine sehr regelmäßige sechsseitige Form, röthlichbraune Farbe, sind wie die vorigen zweiaxig zweiter Art, die Axenwinkel nur klein, die Schlagfiguren sehr schön und deutlich zu erhalten, die Verhältnisse also wie in Fig. 4. Dieser Glimmer enthält nicht das Haufwerk mikroskopischer Krystalle, die durch die ganze Masse vertheilt sind, wie der Glimmer von South Burgefs; die kleinen und eingewachsenen Krystalle sind hier sparsamer enthalten, oder nur an einzelnen Stellen namentlich an dem Rande zusammengehäuft, wo sie eine lange dunkle Linie bilden, ungefähr einen halben Zoll von

diese
rend
gera
aufse
diese
die a
chen
viel
Burg
wen
daher
in v
lauch
Dick
dern
ande
sen
deck
nen.
zwei
der
ten
den
den
fläch
den
Pris
tret
säm
wär
dere
schü
wac
den
stal
He
in
1)

diesem entfernt, ihm parallel und vollkommen gerade, während der Rand des Glimmers selbst, wohl im Allgemeinen geradlinig, doch im Einzelnen uneben und zerrissen ist. Der äussern dunkeln Linie gehen in geringer Entfernung von dieser nach innen zu noch andere dunkle Linien parallel, die aber nicht so aushaltend sind. Die Krystalle, aus welchen diese Linien bestehen, sind einaxiger Glimmer, aber viel gröfser als die mikroskopischen Krystalle von South Burgefs, und schon mit der Lupe ganz deutlich zu erkennen, wenn auch besser unter dem Mikroskop, und eignen sich daher noch besser, ihre Form und Stellung in dem Glimmer, in welchem sie vorkommen, zu bestimmen. Sie sind von lauchgrüner, mehr oder weniger dunkler Farbe je nach ihrer Dicke, oft unendlich dünn, und dann ganz hellgrün, in andern Fällen dicker und dunkler; sie liegen enge nebeneinander, doch in sehr verschiedenen Höhen, und sind in diesen ungleichmäfsig verbreitet, so dafs sie sich stellenweise decken, und auch dadurch an diesen Stellen dunkler erscheinen. Die Krystalle haben die Form des ersten oder des zweiten sechsseitigen Prismas, oder sind Combinationen beider untereinander; aber sie zeigen grofse Unregelmäfsigkeiten nicht allein in Rücksicht ihrer Ausdehnung, die oft nach den verschiedensten Richtungen in der Ebene der Spaltungsflächen des Glimmers geht, sondern auch in der Art, wie in den Combinationen die Flächen der beiden sechsseitigen Prismen, die in diesen immer nur einzeln vorkommen, auftreten. Ich habe nie einen Krystall gesehen, an welchem sämtliche Flächen beider Prismen vollzählig aufgetreten wären. Ein Krystall sieht daher selten so aus, wie der andere, auf den ersten Anblick glaubt man, es mit vielen verschiedenartigen Krystallen zu thun zu haben. Die eingewachsenen Krystalle des einaxigen Glimmers verhalten sich demnach hier ganz ebenso wie die aufgewachsenen Krystalle vom Vesuv, wo, wie man aus den Darstellungen von Hessenberg ersieht ¹⁾, die Flächen der einfachen Formen in den Combinationen auch sehr unregelmäfsig auftreten.

1) Abhandl. der Senkenbergischen. Ges. 1866, Bd. 6, S. 15.

Ich habe, um dies deutlich zu machen, in Fig. 15 und 16 eine Reihe von Krystallen gezeichnet, von denen die ersten in dem Theile der dunklen Linie beobachtet sind, die einer Seitenfläche m des zweiaxigen Glimmers, die letztern in einem Theile, der der Längsfläche b parallel geht ¹⁾, ohne damit aber im Mindesten die Zahl der vorkommenden Varietäten erschöpft zu haben; und habe sie in der im Vergleich zu den Krystallen von South Burgels viel geringern, 140maligen Vergrößerung gezeichnet, da diese zur Erkennung ihrer Form hier vollkommen genügte. Die Krystalle sind ferner sämmtlich in der Lage gezeichnet, die sie in dem Glimmer haben, was bei den Krystallen von South Burgels, die ich vor jenen untersucht habe, nicht geschehen ist, da ich erst bei diesen auf die Nothwendigkeit der Orientirung recht aufmerksam geworden war. Die Gruppierung ist übrigens meistens nur zufällig, da ich immer nur die größten zur Zeichnung ausgewählt habe, so daß man also aus ihr nicht auf die Häufigkeit im Vorkommen einer Varietät schließen kann.

Sechseckige Tafeln in der Stellung des ersten sechsseitigen Prismas (Fig. 15, 1) oder des zweiten (Fig. 15, 2) erscheinen hier oft dicht nebeneinander. Ich habe nun angenommen, daß diese nicht ein und dasselbe Prisma in zwei verschiedenen Stellungen sind, sondern daß das eine eine abgeleitete Form des andern ist, das eine das erste, das andere das zweite sechsseitige Prisma; denn eingewachsene Krystalle, die alle einer Fläche parallel sind, in zwei Stellungen durcheinander gemengt, hat man bis jetzt noch nicht beobachtet. Ich habe dabei als erstes Prisma das angenommen, welches eine parallele Stellung mit der dunklen sechseckigen Linie bei dem großen zweiaxigen Glimmer (Fig. 4) hat, und dessen Seitenflächen den Seitenflächen m und der Längsfläche b dieses parallel gehen ²⁾.

1) Die Krystalle sind bei Fig. 15 so gezeichnet, wie sie unter dem Mikroskop erscheinen, also verkehrt, bei Fig. 16 sind sie in die richtige Lage gestellt. Die bei den Flächen gesetzten Buchstaben bezeichnen die Seitenflächen des zweiaxigen Glimmers, mit denen sie parallel gehen.

2) Dies ist nun auch bei den eingewachsenen Krystallen von South Burgels anzunehmen. (s. oben S. 183.)

Am häufigsten sind nun die Krystalle nach den drei Richtungen ausgedehnt, die den Seitenflächen des ersten sechsseitigen Prismas entsprechen, wie die Krystalle (Fig. 15, 3, 4, 5), und von diesen findet sich überhaupt hier und an den übrigen Stellen am häufigsten diejenige verlängert, die der äußern Begränzung des Glimmers parallel ist, also an der in Fig. 15 gezeichneten Stelle der Richtung von *m*; in Fig. 16 der Richtung von *b*. In diesen Richtungen sind die Krystalle oft so lang, daß sie, wenn auch mit größeren oder kleineren Lücken, sich über die ganze Fläche des Glimmers hinziehen, wie in Fig. 15, 6, 7, 8 und Fig. 16, 1. Aehnliche lange Linien nach allen diesen drei Richtungen finden sich auch im Innern des Glimmers, wenngleich ganz fein und mit der Lupe kaum zu erkennen. Andere Krystalle sind nach den Diagonalen des Sechsecks des ersten Prismas verlängert, also nach den Flächen des zweiten Prismas, die den Flächen $\frac{1}{2}m$ und *a* des zweiaxigen Glimmers entsprechen, und hier vorzugsweise nach den Richtungen, die senkrecht auf der äußern Begränzung des Glimmers stehen, also in Fig. 15 auf *m* wie Fig. 15, 9. Auch nach diesen Richtungen ziehen sich einzelne dünne Linien im Innern des zweiaxigen Glimmers hin. Die nach diesen Richtungen verlängerten Krystalle sind häufig an einem Ende mit den Flächen des ersten und am andern Ende des zweiten Prismas begränzt (Fig. 15, 10), oder einzelne Flächen des ersten Prismas treten nun ganz unregelmäßig hinzu (Fig. 15, 11). Ein und derselbe Krystall erscheint auch nach verschiedenen Richtungen verlängert, die rechtwinklig aufeinander stehen (Fig. 15, 12); was auch oft bei den zu längeren Linien verlängerten Krystallen der Fall ist (Fig. 15, 13). Die grünen Krystalle schliessen Theile des zweiaxigen Glimmers ein, der in dünnen Blättchen immer ganz wasserhell erscheint; der eingeschlossene weiße Glimmer ist regelmäßig durch Flächen, oder wie man bei der Düntheit der grünen Krystalle zweckmäßiger sagen kann, durch Linien begränzt, die den äußern Rändern des grünen Krystalls parallel gehen (Fig. 15, *a*, 14), oder er ist ganz unregelmäßig begränzt

(Fig. 15, 15); oft dringt der weisse Glimmer von aussen hinein, sich regelmässig begränzend (Fig. 16) oder unregelmässig (Fig. 17), und nimmt zuweilen so vielen Raum ein, daß der grüne Glimmer nur wie ein dünner Umriss erscheint (Fig. 18 u. 19). Im Innern des zweiaxigen Glimmers finden sich auch ganz unregelmässig begränzte Parthien grünen Glimmers, oft wunderbar gekrümmt und gewunden, und solche gewundene grüne Parthien kommen an einzelnen Stellen sehr zusammengehäuft vor. Auch einzelne regelmässig begränzte Krystalle von Eisenglimmer, gewöhnlich schwarz, seltener roth, kommen in diesem Glimmer, wie in dem von South Burgefs vor. Aber alle diese Einmengen finden sich doch nur im Ganzen sparsam, nur an einzelnen Stellen mehr zusammengehäuft, daher auch dieser Glimmer keinen Asterismus zeigt wie der von South Burgefs, oder nur unvollkommen an den Rändern.

Dem Glimmer von South Burgefs sehr ähnlich findet sich ein anderer Glimmer in West Chester in Pensylvanien, von dem einzelne fufslange Streifen das mineralogische Museum von Hrn. Wright in London erhalten hatte. Er ist wie der Glimmer von South Burgefs mit kleinen mikroskopischen prismatischen Krystallen erfüllt, und zeigt deshalb einen schönen Asterismus, nur sind die Krystalle noch feiner, und der sechsstrahlige Lichtstern beim Durchsehen nach der Lichtflamme nicht so hell und stark. Merkwürdiger Weise ist dieser Glimmer zweiaxig und erster Art. Die schmalen Streifen sind an der einen kurzen Seite mit der Quersfläche begränzt, die andere ist verbrochen. Die Lage der eingewachsenen Krystalle, der Schlagfigur, des sechsstrahligen Lichtsterns zu der äufsern Begränzung des Glimmers ist wie bei dem von South Burgefs, aber die Lage der Axenebene davon abweichend, der Quersfläche parallel. Die Verhältnisse also so, wie sie in Fig. 5 dargestellt sind.

Vergleicht man bei den drei letztgenannten Glimmern, dem von South Burgefs, Grenville und West Chester die Lage der eingewachsenen Krystalle zu der optischen Axen-

ebene, so ergibt sich, daß sie sich in dieser Rücksicht alle drei verschieden verhalten. Man ersieht dies durch Vergleichung der Fig. 3, 4, 5, sowie der folgenden kleinen Tabelle, in welcher die Reihe bei *a* die Lage der Axenebenen dieser Glimmer zur Schlagfigur, also die Abtheilung angegeben ist, zu welcher der Glimmer gehört, und in der Reihe bei *b* die Stellung der eingewachsenen Krystalle zum zweiaxigen Glimmer, in welchem sie enthalten sind, ob ihre Lage der des zweiaxigen Glimmers parallel, oder davon abweichend diagonal ist.

Glimmer von	South Burgefs:	Grenville:	West Chester:
<i>a.</i>	zweiter Art	zweiter Art	erster Art
<i>b.</i>	diagonal,	parallel,	diagonal.

Man könnte nun wohl annehmen, daß die eingewachsenen Krystalle von South Burgefs und West Chester in paralleler Stellung mit den einschließenden Glimmern ständen und der anscheinende Unterschied nur darin bestände, daß die Krystalle vorzugsweise nach Richtungen ausgedehnt wären, die den Flächen $\frac{1}{3}m$ und der Querfläche des zweiaxigen Glimmers entsprechen, aber diese Richtungen der Krystalle sind in diesen Glimmern die bei weitem vorherrschenden, wie man schon aus der Lage des Lichtsternes sieht, und von solchen vorherrschenden Richtungen muß man doch bei der Beurtheilung der Formen ausgehen. Auch bestände nun noch immer ein Unterschied in Rücksicht der Lage der Axenebene. Der Glimmer von Grenville verhält sich in Rücksicht der Lage des eingewachsenen einaxigen Glimmers wie der von Alstead und dem Capellenberge, doch sind diese wieder erster Art, der Glimmer von Grenville zweiter Art. Vielleicht steht die Lage der eingewachsenen Krystalle bei den Glimmern von South Burgefs und West Chester, von denen beiden man in den Sammlungen nur Streifen sieht, deren lange Seiten parallel den Seitenflächen $\frac{1}{3}m$ gehen, mit der starken Ausbildung der Spaltungsflächen nach $\frac{1}{3}m$ in Verbindung. Aber wenn beide darin sich gleich verhalten, so ist bei beiden doch die Lage der Axenebenen verschie-

den. Wovon diese abhängt, muß weitem Untersuchungen überlassen bleiben.

4. Einaxiger Glimmer und Pennin.

Eine solche regelmäßige Verwachsung findet sich in Magnet Cove im Staate Arkansas der Ver. Staaten; das mineralogische Museum besitzt davon eine sechsseitige Tafel von der Gröfse und Gestalt wie Fig. 10. Der Pennin ist dunkel lauchgrün; der Glimmer hell gelblichgrün, und dieser umgiebt den Pennin, doch wiederholt sich die Verwachsung noch einmal. Der Pennin ist ungeachtet der dunklen Farbe noch durchsichtig, und zeigt im polarisirten Lichte das schwarze Kreuz sehr schön und deutlich, ebenso wie der Glimmer ¹⁾. Vor dem Löthrohr im Kolben erhitzt giebt der Glimmer kein Wasser, der Pennin sehr viel, letzterer verhält sich auch sonst wie Pennin. Beide Mineralien scheinen der Verwitterung sehr unterworfen zu seyn, das mineralogische Museum besitzt mehrere solcher verwitterten Exemplare, die zum Theil viel gröfser als das in Fig. 10 dargestellte sind. Durch die Verwitterung wird der Pennin braun und undurchsichtig, der Glimmer ebenso nur heller braun.

5. Zweiaxiger Glimmer erster Art und Eisenglanz.

Diese Verwachsung ist sehr ausgezeichnet an mehreren Orten in Pensylvanien vorgekommen, wie zu Pensbury, New Providence etc. Ich erhielt schon vor mehreren Jahren gröfsere unregelmäfsig begränzte Platten von Glimmer mit solchen Einmengungen zum Geschenk vom Prof. Chandler in New York ²⁾, kleinere dicke regelmäfsig begränzte

1) Das mineralogische Museum erhielt den Pennin unter dem Namen Clinochlor. Wegen seines optischen Verhaltens, das sich von dem des Clinochlors z. B. von Texas in Pensylvanien ganz verschieden zeigte, habe ich nicht angestanden, ihn als Pennin aufzuführen. Dana führt diese Verwachsung weder bei dem Pennin (seinem Penninit), noch bei dem Clinochlor (Bipidolith) auf. Ich erhielt diese interessante Verwachsung durch Hrn. Prof. Shepard.

2) Ganz ähnliche schöne Platten befinden sich auch in der Sammlung der hiesigen Berg-Akademie, die mir durch Hrn. Dr. Eck zur Untersuchung freundlichst mitgetheilt wurden.

Krystalle erwarb das mineral. Museum von Dr. Krantz. Die letztern haben die Form von einem etwa einen halben Zoll dicken symmetrisch sechsseitigen Prisma, der Combination des rhombischen Prismas von ungefähr 120° mit der Längsfläche, bei welchem die Prismenflächen vorherrschen, und die längere Diagonale der Basis etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll lang ist. Die optische Axenebene geht der längern Diagonale der Basis parallel, die optischen Axen machen nach Reusch einen Winkel von $59^\circ 36' 1)$. Auf den Spaltungsflächen aller dieser Abänderungen sieht man kleine sternförmige Bildungen von Eisenglanz, die, wie man mit der Lupe oder besser unter dem Mikroskop bei mäßiger Vergrößerung sehen kann, aus lauter kleinen sechsseitigen oft in die Länge gezogenen Tafeln bestehen, die untereinander und zugleich auch den Seitenflächen des zweiaxigen Glimmers, worin sie liegen, parallel sind, so daß die Lage des Eisenglanzes gegen den Glimmer vollkommen dieselbe ist, wie die des einaxigen Glimmers gegen den zweiaxigen, und dieselbe, die auch bei den kleinen Tafeln von Eisenglanz stattfindet, die sich einzeln zerstreut in dem Glimmer von South Burgefs (und von Greenville finden²). Aber die Tafeln sind nicht bloß nach geraden sich unter Winkeln von 60° schneidenden Reihen zusammengruppirt, aus jeder Reihe entwickeln sich mehr oder weniger regelmäsig andere, die auf diese auch unter Winkeln von 60° stoßen, gerade wie bei den sogenannten regelmäsig-baumförmigen Gestalten des Kupfers und des regulären Systems überhaupt³). Fig. 7 zeigt einen solchen Stern, wobei aber nur die Hauptstrahlen ohne die Ausbiegungen an den Seiten angegeben sind⁴), Fig. 6 einen einzelnen Strahl von einer andern Gruppe, beide nach der Natur und bei 140 maliger Vergrößerung gezeichnet.

1) Ebenso, nämlich zu 59° , giebt ihn B. Silliman an. (Dana, Mineralogie S. 312.)

2) Vgl. oben S. 183 und S. 187.

3) Vgl. G. Rose, Reise nach dem Ural etc. Th. 1, S. 401.

4) Der Strahl x Fig. 7 müßte eigentlich das Ansehen von 7a haben, in welcher er etwas größer und genau nach der Natur gezeichnet ist, und ähnlich sind auch alle andern beschaffen.

Solche sternförmige Gruppierungen von verschiedener, immer aber nur sehr geringer Gröfse, und stets in derselben Lage zu dem Glimmer, worin sie liegen, finden sich nun in mehr oder weniger grofser Menge in demselben; sie liegen theils zerstreut, theils in Linien aneinander gereiht, die den einzelnen Strahlen und also auch den Seiten des Glimmers parallel sind. Die Reihen von Sternen, die einer Richtung parallel gehen, schneiden sich mit andern, die den beiden andern Richtungen parallel gehen, und an den verschiedenen Stücken oder auf den verschiedenen Spaltungsflächen eines und desselben Stückes sind bald die Reihen der einen Richtung, bald die der andern vorherrschend. Zuweilen beobachtet man noch eine vierte Richtung, die die der optischen Axenebene ist, aber sich auch schon bei den Strahlen der einzelnen Sterne findet. Der Strahl *y* bei dem gezeichneten Stern Fig. 7 hat eine solche Lage. Die Lage der Sterne und ihrer Reihen ist also so wie es in Fig. 2 dargestellt ist.

Die Farbe des Eisenglanzes in dem Glimmer ist braun bis schwarz. Spaltet man von den dickern Glimmerblättern dünnere Scheiben ab, so erscheint der Eisenglanz braun und durchsichtig, zuweilen auch gelb und roth, die Farben scheinen demnach ganz von seiner Dicke abzuhängen¹⁾. In dickeren Blättern wird er dunkler bis schwarz, er erscheint aber in der Regel nur da so, wo die sternförmigen Gruppierungen, die in den verschiedenen übereinander liegenden Blättern des Glimmers nie gleichmäfsig ausgebildet sind, sondern stets mehr oder weniger verschiedene Figuren bilden, einander decken. Wenn man den Glimmer so spaltet, dafs

1) Die Farben sind ganz übereinstimmend mit denen, die der Eisenglanz auch in andern Fällen zeigt, wo er in dünnen Blättchen (als Eisenglimmer) in andern Substanzen eingeschlossen ist, wie z. B. in dem Carnallite von Stasfurt, aus dem er durch Auflösung desselben in Wasser erhalten wird. Man kann dies sehr schön sehen an den Präparaten fürs Mikroskop von den Substanzen, die in dem Carnallite von Stasfurt eingeschlossen sind, wie sie von der Pfeffer'schen Buchhandlung in Halle versandt werden.

der Eisenglanz frei liegt, so schillert er, schräg darauf gesehen, mit bunten Farben und starkem metallischen Glanze.

Zuweilen sieht man auch kleine sechseckige Tafeln einzeln in dem Glimmer liegen; diese sind dann gewöhnlich ganz schwarz, zuweilen aber auch ganz prächtig roth, oder theils schwarz, theils roth. Ein solcher Krystall aus einer der größern Glimmertafeln ist Fig. 11 nach der Natur und bei 360maliger Vergrößerung gezeichnet. Der rothe durch hellere Schraffirung bezeichnete Theil ist ganz regelmäfsig begränzt, und von dem schwarzen größtentheils umschlossen. Bei dem Contrast der Farben gewährt der Krystall, unter dem Mikroskop betrachtet, einen schönen Anblick.

Durch die beschriebene Gruppierung des Eisenglanzes entstehen in demselben eine Menge Lücken, die mit dem weissen Glimmer ausgefüllt sind, eine bald mehr oder weniger regelmäfsige Form haben und bei einer obern Schicht oft kleiner oder gröfser sind, als bei einer unter ihr liegenden (Fig. 13). Bei den einzelnen Blättern der oben erwähnten dicken Glimmerkrystalle bemerkt man aber ausserdem noch mit der Lupe oder besser noch unter dem Mikroskop ganz lichte röthlichweifs gefärbte durchsichtige nadelförmige Krystalle, die meist einzeln, aber stets nach drei Richtungen liegen, die den Seiten der sechseckigen Tafeln des braunen Eisenglanzes parallel sind, wie es in Fig. 13 getreu nach der Natur dargestellt ist. Sie haben die Form von ganz schmalen linienartig verlängerten Sechsecken, doch ist von den zwei Flächen am Ende gewöhnlich nur eine zu sehen. Zuweilen stoßen auch zwei Krystalle unter Winkeln von 60° zusammen. Sie finden sich am häufigsten in dem Eisenglanz, wo er recht dunkel gefärbt ist, und sind auch darin am besten zu erkennen. Sie erscheinen bei dem grofsen Contrast in der Farbe mit ihrer Umgebung wie scharfe Einschnitte in dem Eisenglanz, aber man kann sich deutlich davon überzeugen, dafs es keine mit weifsem Glimmer ausgefüllte Lücken von der angegebenen Form in dem Eisenglanz sind, da sie oft mit ihren Enden in solche Lücken hineinreichen und dann sich bestimmt von dem weissen, die

Lücken ausfüllenden Glimmer unterscheiden, auch öfter noch an den Seiten Theilchen von weißem Glimmer enthalten. In Fig. 12 sind einige von solchen Fällen bei stärkerer Vergrößerung als in Fig. 13 dargestellt. Ich halte diese Krystalle für einaxigen Glimmer, ähnlich wie die in dem Glimmer von South Burgefs und West Chester eingewachsenen Krystalle. Sie sind noch schwerer in Chlorwasserstoffsäure auflöslich als der umgebende Eisenglanz, und sind noch zum Theil erkennbar, wenn dieser schon aufgelöst ist, verschwinden aber bei längerer Digestion ebenfalls.

Dana beschreibt in seiner Mineralogie auch die regelmäßigen Verwachsungen des Eisenglanzes mit dem weißen Glimmer von Pensylvanien ¹⁾, hält aber den erstern für Magneteisenerz und die Gruppierungen für dendritische Bildungen. Beide Annahmen halte ich nicht für richtig. Das Magneteisenerz ist von solchen Farben, wie sie hier beschrieben sind, nicht bekannt; es erscheint stets von einer merkwürdigen Undurchsichtigkeit, wenn es sich auch in den feinsten Theilen eingesprengt findet, wie im Basalt und Melaphyr, denen es seine schwarze Farbe ertheilt. Von einer gleichen schwarzen Farbe und Undurchsichtigkeit erscheint es auch in den feinen mikroskopischen Krystallen, die man durch Schmelzen von Eisenoxyd oder Eisenoxydoxydul mit Borax vor dem Löthrohr erhält ²⁾, dagegen das auf diese Weise dargestellte krystallisirte Eisenoxyd in dünnen Blättchen eine schön rothe Farbe und das Titaneisen eine braune Farbe hat. Sollte es durchsichtiger dargestellt werden können, so würde es auch wahrscheinlich eine grüne Farbe zeigen, wie das grüne Bouteillenglas, das seine Farbe nicht dem Eisenoxydul, sondern nach einer mündlichen Mittheilung von Rammelsberg dem Eisenoxydoxydul verdankt. — Das Magneteisenerz ist ferner von regulärer Krystallform, und Formen dieses Systems kommen in tafelförmiger Ausbreitung nur vor, wenn sie in Zwillingenformen erscheinen,

1) Vergl. 5. Aufl. S. 149.

2) Vergl. die Monatsberichte der Berl. Akademie d. Wiss. von 1867, S. 455.

wie beim gediegenen Kupfer, wofür man wieder die durchsichtigen Krystalle in dem Glimmer von Pensylvanien nicht nehmen kann. Vielleicht hat nur der Umstand, daß die Krystallgruppen in dem Glimmer magnetisch sind, zu der Meinung Veranlassung gegeben, daß sie Magneteisenerz sind; aber der Eisenglanz ist ebenfalls mehr oder weniger stark magnetisch.

Auch für Dendriten kann ich die Einmengungen nicht halten; dagegen spricht ganz die so bestimmte regelmäßige Lage des Eisenglanzes sowohl gegen den Glimmer, als auch untereinander, auch wo die Gruppen ganz von einander getrennt sind, und ferner der Umstand, daß, wenn man den Glimmer so spaltet, daß der Eisenglanz an der Oberfläche zu liegen kommt, und ihn dann in heisse Chlorwasserstoffsäure legt, das Eisenerz sich auflöst, und in dem Glimmer, der davon nicht angegriffen wird, nun scharfkantige Eindrücke hinterläßt, die die Form des verschwundenen Eisenoxyds mit aller früheren Genauigkeit bezeichnen; was besonders unter dem Mikroskop sehr bestimmt zu sehen ist. Von Salpetersäure wird der Eisenglanz, wie auch das Magneteisenerz nicht angegriffen. Bei der Feinheit des Eisenglanzes in dem Glimmer erleidet er aber eine eigenthümliche Veränderung; er erscheint durch die Berührung mit diesem nach einiger Zeit wie gestreift, und wie mit weissen Linien durchzogen, die den abwechselnden Seiten des äusseren Sechsecks, also den Seiten eines gleichseitigen Dreiecks parallel gehen. Farbe und Durchsichtigkeit haben sich dabei verändert, die Substanz, wenn sie früher braun und durchsichtig war, erscheint nun schwarz und undurchsichtig. Ich habe in Fig. 14 den so veränderten Eisenglanz dargestellt.

Wenn sonach alle Wahrscheinlichkeit dafür spricht, daß die Krystalle Eisenglanz und nicht Magneteisenerz sind, so ist doch zu erwähnen, daß von Hrn. Prof. Finkener, der auf meine Bitte sich mit der chemischen Untersuchung dieses Eisenerzes beschäftigt hat, in demselben Eisenoxydul nachgewiesen ist. Eine geringe Menge des Glimmers mit

dem Eisenerze wurde mit Chlorwasserstoffsäure in einem oben zugeschmolzenen Capillarröhrchen in einem Luftbade bis 120° erhitzt, wodurch es sich auflöste; die Auflösung wurde dann in eine feinere Röhre aufgesogen, auf ein Uhr-glas ausgeblasen und mit Kalium-Eisen-Cyanid versetzt, wodurch sie blau gefärbt und also Eisenoxydul in ihr nachgewiesen wurde. Es entsteht nun die Frage, woher dasselbe kommt. Man könnte annehmen, der Glimmer enthielte aufser dem Eisenglanz auch Titaneisenerz, das dieselbe Form hat, wie der Eisenglanz, und welches Eisenoxydul enthält, entweder als solches, oder in der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure. Als aber eine wie oben erhaltene Auflösung mit Zinn versetzt und die Röhre zugeschmolzt wurde, entstand keine blaue Färbung. Rührt die erwähnte Reaction auf Eisenoxydul nun von der geringen Menge Eisenoxydul her, die sich gewöhnlich in dem natürlichen Eisenoxyd findet? Rammelsberg giebt in dem Eisenglanz von Elba 0,8 Proc., in dem vom Vesuv 3,11 Proc. und 0,74 Magnesia an¹⁾. Die Menge des Eisenoxyduls konnte bei der geringen Menge, mit welcher die Versuche gemacht wurden, natürlich nicht bestimmt werden. Ich muß die Anwesenheit des Eisenoxyduls, wenn es sich bei wiederholten Versuchen bestätigt, unerklärt lassen, kann aber bei den oben angegebenen und für mich überwiegenden Gründen, darin keine Veranlassung finden, von meiner angegebenen Meinung abzugehen, und das in dem Glimmer eingewachsene Eisenerz für Magneteisenerz halten.

Die regelmäßige Verwachsung des Eisenglanzes mit dem Glimmer ist nicht auf Pensylvanien beschränkt, sie findet sich, wenn man erst darauf aufmerksam geworden ist, an vielen Orten. Namentlich fand ich sie sehr schön und ausgezeichnet und ganz von derselben Art, wie bei dem Glimmer aus Pensylvanien bei einem Glimmer von Kassigiengoit am Ameraglik's Fiord in Grönland, den das mineralogische Museum schon vor längerer Zeit durch Gieseke erhalten hat²⁾. Der den Eisenglanz umgebende Glimmer ist auch

1) Mineralchemie S. 128.

2) Die Fig. 6 ist nach einem solchen Exemplar aus Grönland gezeichnet.

von derselben Art: er zeigt bei dem Stück in dem Museum zum Theil noch regelmässige Begränzung; man kann sich dadurch überzeugen, dafs die optische Axenebene parallel der längern Diagonale geht. Dasselbe beweisen auch die Schlagfiguren. Dafs einzelne kleine Krystalle von Eisenglanz in regelmässiger Verwachsung auch in dem zweiaxigen Glimmer von Canada vorkommen, ist oben angegeben.

Nachtrag über den Lithionglimmer.

Ich gebe hier noch die einzelnen Bestimmungen über den Lithionglimmer, die den oben S. 182 angegebenen Zusammenhang zwischen ihren optischen Eigenschaften und ihrem Verhalten vor dem Löthrohr darthun.

A. *Lithionglimmer: zweiaxig erster Art*, vor dem Löthrohr ein blasiges, wasserhelles, beim Erkalten schneeweifs werdendes Glas gebend.

1. Von *Alabaschka bei Mursinsk* im Ural, in Drusen des Granits. Die Krystalle sind in zollgrofsen dicken sechsseitigen Tafeln mit den Rändern aufgewachsen, röthlichweifs, perlmutterglänzend, durchscheinend. Mit ihm kommt vor: Feldspath, ockergelb, an den Kanten durchscheinend in einigen Zoll grofsen Krystallen, Albit weifs, stark durchscheinend, glänzend, in kleinen tafelartigen und kugelig zusammengehäuften Krystallen, Bergkrystall in grofsen nelkenbraunen Krystallen, weifser Topas, schwarzer Turmalin und zuweilen der so seltene Pyrrhit¹⁾. — Der Winkel der optischen Axen φ stellenweise sehr veränderlich, der grösste Werth 67° .

2. Von *Schaitansk bei Mursinsk*. Der Lithionglimmer findet sich in einer grofsen Stufe des Berliner mineralogischen Museums in vier bis sechs Linien grofsen sechslächigen Tafeln die, vielfach durcheinander gewachsen und locker zusammengehäuft, so dafs man die regelmässige Begränzung

1) Vergl. meine Reise nach dem Ural, Th. 2, S. 383 u. 505 und v. Kokscharow Materialien zur Mineralogie Rußlands, Th. 2, S. 138. Nach Kokscharow erreichen die Krystalle von Lithionglimmer hier zuweilen einen Durchmesser von 7 Centimetern.

bei ihnen oft noch deutlich erkennen kann, ein körniges Aggregat bilden, das auf derbem weissen strahligen Albit und einem grossen dicken Krystall von Lithionglimmer, der bis 4 Zoll im Durchmesser hat, und mit dem Rande dem Albite aufgewachsen ist, aufliegt. Andere kleinere Stücke des Museums enthalten nur dießs Aggregat; pfirsichblüthroth, durchsichtig, vor dem Löthrohr noch durch fast völlige Abwesenheit einer Manganreaction ausgezeichnet. $\varphi = 51$.

3. Von *Schaitansk bei Mursinsk*. Hierher gehört auch der oben S. 181 erwähnte zweiachsig gelbe Glimmer erster Art (Muscovit), der den Saum von Lithionglimmer hat.

4. Die feinkörnigen Aggregate von *Paris in Maine*, *Chursdorf bei Penig in Sachsen*, *Rozena in Mähren*, die alle vor dem Löthrohre weisse Gläser geben, gehören wohl ebenfalls hierher.

Ebenso der Lithionglimmer, der in kleinen aufgewachsenen Krystallen von röthlich weisser Farbe mit Feldspath und Turmalin in den Drusen des Granits von *Elba* vorkommt.

B. *Lithionglimmer, zweiachsig, zweiter Art*, vor dem Löthrohr ein graulichschwarzes bis graulichweisses, im ersten Fall magnetisches Glas gebend.

1. Von *Zinnwald im Böhmischem Erzgebirge*, die bekannte Abänderung; graulichgrün in sechsseitigen Tafeln, auf den Spaltungsflächen gestreift, die Streifung rechtwinklig auf den Rändern. Schmilzt vor dem Löthrohr zu einem graulichschwarzen stark magnetischen Glase. $\varphi = 48^{\circ} 30'$; nach *Sénarmont* 46 bis $47^{\circ} 1)$.

2. Von *Alabaschka bei Mursinsk*. Lithionglimmer aus der derben Masse des Granits, worauf die Krystalle der Seite 196 erwähnten Drüse aufgewachsen sind. Sehr geradblättrig, graulichgelb, und häufig mit dünnen, nadelförmigen Krystallen von schwarzem Turmalin durchwachsen. Schmilzt vor dem Löthrohr zu einem schwärzlichgrauen magnetischen Glase. $\varphi = 67$. Der Winkel des aufgewachsenen Lithionglimmers erster Art (S. 197) davon nur wenig verschieden.

1) *Ann. d. chim. et de phys.* 1851, t. 34, p. 171, No. 42.

3. Von *Schaitansk bei Mursinsk*. Der grofse aufgewachsene S. 198 erwähnte Krystall von Lithionglimmer, von derselben Farbe, wie die bedeckenden kleinern Krystalle. Er ist auf den Spaltungsflächen stark gestreift, die Streifung steht rechtwinklig auf den Rändern der sechsseitigen Tafel. Vor dem Löthrohr ein graulichweisses, schwach magnetisches Glas, mit kohlensaurem Natron auf Platinblech sehr starke Reaction auf Mangan gebend. $\varphi = 71$. Merkwürdiger Weise giebt er aber nur in der Mitte das graulichweisse Glas, an den Rändern dagegen ein vollkommen schneeweisses.

4. Von *Juschakowa bei Mursinsk*. Grofse tafelartige unregelmäfsig begränzte Krystalle in einem grobkörnigen Gemenge von graulichschwarzem kleinkörnigen Quarz, schneeweissen strahligem Albite und gelben Beryll eingewachsen ¹⁾. Vor dem Löthrohr ein graulichweisses unmagnetisches Glas, mit kohlensaurem Natron auf Platinblech eine starke grüne Färbung und mit Borax in der Flamme ein amethystfarbiges Glas gebend. $\varphi = 55^{\circ} 8'$.

5. Von *unbekanntem Fundort*, derb in Granit vorkommend mit Feldspath, Quarz und Gadolinit, ziemlich grofsblättrig, pfirsichblüthroth, perlmutterglänzend. Vor dem Löthrohr ein grauliches schwach magnetisches Glas gebend. $\varphi = 71$ bis 75° .

6. Von *unbekanntem Fundort*, derb in Granit vorkommend, ziemlich grofsblättrig, Farbe und Glanz wie der vorige. Vor dem Löthrohr ein grauliches unmagnetisches, und mit Borax in der äufsern Flamme ein amethystfarbenes Glas gebend. $\varphi = 71^{\circ} 15'$. Enthält wie der vorige rein einaxige Stellen.

Alle die Lithionglimmer, die ein graulichweisses, nur schwach oder gar nicht magnetisches Glas geben, sind durch grofsen Gehalt an Mangan ausgezeichnet, der den geringern Gehalt an Eisen zu ersetzen scheint. Bemerkenswerth ist die Verschiedenheit in dem Verhalten des Lithionglimmers von Alabaskha, je nachdem er in den Drusen des Granits oder in dem derben Granit vorkommt, und noch mehr des

1) Vergl. meine Reise nach dem Ural, Th. 2, S. 505 u. Th. 1, S. 457.

Lithionglimmers von Schaitansk, der an den Rändern sich anders verhält wie in der Mitte, und an jenen wie der bedeckende kleinblättrige eisenfreie Lithionglimmer.

Erklärung der Tafel II.

- Fig. 1. Zweiaxiger Glimmer mit einaxigem von Alstead in New Hampshire. S. 180.
- » 2. do. mit Eisenglanz aus Pennsylvanien. S. 192.
- » 3. do. mit einaxigem Glimmer von South Burgefs in Canada. S. 184.
- » 4. do. do. von Grenville in Canada. S. 184.
- » 5. do. do. aus Pennsylvanien. S. 188.
- » 6. Eisenglanz aus dem zweiaxigen Glimmer aus Grönland. S. 191.
- » 7. do. do. aus Pennsylvanien. S. 191.
- » 8. Krystalle von einaxigem Glimmer aus dem zweiaxigen Glimmer von South Burgefs. S. 183.
- » 9. Zweiaxiger Glimmer mit Lepidolith von Schaitansk im Ural. S. 182.
- » 10. do. mit Pennin von Magnet Cove in Arkansas. S. 190.
- » 11. Eisenglanz-Krystall, schwarz und roth mit einem Krystall von einaxigem Glimmer von Pennsylvanien. S. 193.
- » 12 u. 13. do. mit eingewachsenen Krystallen von einaxigem Glimmer und theils regelmäfsig, theils unregelmäfsig begränztem zweiaxigen Glimmer ebendaher. S. 194.
- » 14. Eisenglanz ebendaher mit Salpetersäure geätzt. S. 195.
- » 15. Krystalle von einaxigem Glimmer aus dem zweiaxigen Glimmer von Greenville (Fig. 4) von einer Stelle, die einer Seitenfläche *m* des zweiaxigen Glimmers parallel ist. S. 186.
- » 16. do. von einer Stelle, die der Längsfläche *b* parallel ist. S. 186.

II. Thermochemische Untersuchungen; von Julius Thomsen.

II. Ueber die Wasserstoffsäuren des Chlor, Brom, Jod, Fluor und Cyan.

Die Wasserstoffsäuren des Chlor, Brom und Jod bilden eine wohl charakterisirte Gruppe, deren Glieder in chemischer Beziehung die größte Aehnlichkeit zeigen. An diese reiht sich dann die Fluorwasserstoffsäure, obgleich diese in vielen Verhältnissen von jenen abweicht, während die Cyanwasserstoffsäure ein ziemlich abweichendes chemisches Verhalten zeigt. In diesem Abschnitte werde ich nun zeigen, wie diese fünf Säuren mit Rücksicht auf Neutralisation und Avidität sich verhalten.

1. *Die Chlorwasserstoffsäure.* In dem vorhergehenden Abschnitte habe ich als Material für die Untersuchung über das Berthollet'sche Gesetz schon die durch die Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure mit Natron sich entwickelnde Wärmemenge mitgetheilt, sie beträgt pro Aequivalent

$$(\text{Na Aq, H Cl Aq}) = 13740^{\circ}.$$

Ferner habe ich gezeigt, daß eine Uebersättigung des Natrons mit Chlorwasserstoffsäure eine etwas geringe Wärmeentwicklung giebt, oder mit anderen Worten, daß durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Chlornatrium in wässriger Lösung eine geringe Wärmeabsorption stattfindet; es ist gefunden

$$(\text{Na Cl Aq, H Cl Aq}) = - 32^{\circ}.$$

Es ist nun die Frage, ob die Wärmeentwicklung bei Neutralisation des Natrons mit Chlorwasserstoffsäure mit der Menge der Säure proportional wächst bis zur eintretenden Neutralisation. Um diese Frage zu beantworten ist Chlornatriumlösung mit Natronlösung versetzt worden, und die dabei eintretende Wärmetönung gemessen. Es ist gefunden

(Na Cl Aq, Na Aq)

No.	$a=b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
38	450	16,5 ⁰	16,855 ⁰	16,750 ⁰	16,808 ⁰	5	{ $\frac{1}{4}$	10 ^c
		16,5	16,800	16,740	16,770	0		

Es ist $p = 13$ Gr. und $q = 0$. Alle Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie in dem vorhergehenden Abschnitt.

Es entsteht nach diesen Versuchen bei der Reaction von Natron auf Chlornatrium keine Wärmetönung, die so groß ist, daß sie mit Sicherheit bestimmt werden kann. Der Versuch giebt freilich eine schwache Wärmeentwicklung; die Größe ist aber so klein, daß sie innerhalb der Gränze der Beobachtungsfehler liegt. Es geht aus dem Entwickelten demnach hervor:

Bei der Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure mit Natron entsteht eine Wärmeentwicklung, welche der Säuremenge proportional ist bis diese 1 Aeq. gegen 1 Aeq. Natron beträgt; sie ist dann 13740°. Steigt die Säuremenge über 1 Aeq. hinaus, so entsteht durch diesen Ueberschuß von Säure eine geringe Verringerung der Wärmeentwicklung, die für das zweite Aeq. Säure etwa 2 pro mille der Neutralisationswärme ausmacht.

Da die Avidität der Chlorwasserstoffsäure, wie ich es im vorhergehenden Abschnitt entwickelt habe, gleich der Salpetersäure ist und von allen bis jetzt von mir untersuchten Säuren die größte ist, setzte ich sie gleich 1.

2. *Die Bromwasserstoffsäure.* Die Neutralisationsverhältnisse der Bromwasserstoffsäure sind auf ähnliche Weise untersucht, wie die der Chlorwasserstoffsäure. Für die Neutralisationswärme ist gefunden.

(Na Aq, H Br Aq)

No.	$a=b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
39	{ 450 }	16,4 ⁰	16,670 ⁰	16,625 ⁰	18,528 ⁰	1723 ^c	{ $\frac{1}{4}$	13748 ^c
40		16,4	16,718	16,625	18,542	1714		

ad	No. 39	No. 40
t_1	18,520	18,528
t_2	513	525
t_3	505	515
t_4	500	505
t_5	495	500
t_6	485	490

Die Berechnung geschieht nach der angegebenen Formel: es ist $p = 9,7$ Gr. und $q = 10^\circ$. Der aus der Formel resultirende Werth für r ist um $\frac{2}{3}(t_c - t_s) = 2^\circ$ erhöht wegen des durch den Proceß gebildeten Wassers (siehe die Versuche mit Chlorwasserstoffsäure). Es ist demnach ¹⁾

$$(\text{Na Aq, H Br Aq}) = 13748^\circ.$$

Die Neutralisationswärme der Bromwasserstoffsäure ist demnach ganz dieselbe wie die der Chlorwasserstoffsäure. Schon Favre und Silbermann haben darauf aufmerksam gemacht, haben aber beide Werthe falsch bestimmt, indem ihre Bestimmung 10 bis 11 Procent zu hoch ist.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Bromnatrium tritt keine Wärmetönung von Bedeutung hervor. Es ist gefunden:

$$(\text{Na Br Aq, H Br Aq})$$

No.	$a=b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
41	450	20,3	19,858	20,232	20,025	-10°	$\frac{1}{4}$	-40°

Es ist $p = 9,7$ Gr. und $q = 10^\circ$. Eine geringe Wärmeabsorption tritt demnach hier wie bei dem entsprechenden Proceß, der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Chlornatrium, hervor.

Um die Avidität der Bromwasserstoffsäure zu bestimmen, sind folgende Versuche angestellt; erstens ist die Reaction

1) Ich gebe alle Resultate so wie sie aus den Versuchen resultiren; wenn ich sie später tabellarisch zusammenstellen werde, ist es zweckmäßig die großen Zahlen abzurunden, weil die Genauigkeit sich natürlicherweise nicht auf die letzte Ziffer erstreckt.

von Schwefelsäure auf Bromnatrium und dann die Reaction von Bromwasserstoffsäure auf schwefelsaures Natron untersucht. Es ist gefunden:

(Na Br Aq, S Aq)

No.	a	b	T	t _a	t _b	t _c	r	s	pro Aeq.
42	S 300	Na Br 600	21,4	22,007	21,645	21,812	50°	}	+ 276°
			21,4	21,895	21,500	21,664	37		
			21,5	21,648	21,428	21,545	48		
			21,5	21,700	21,350	21,512	49		

(Na S Aq, H Br Aq)

43	H Br 300	Na S 600	21,3	21,250	21,330	20,995	270°	}	- 1640°
			21,3	21,200	21,200	20,900	266		
			21,5	21,100	21,565	21,110	273		
			21,5	21,045	21,472	21,026	270		

Es ist $p = 9,7$ Grm. und $q = 10^\circ$. Zufolge dem, was ich in der vorhergehenden Abhandlung entwickelt habe und in Uebereinstimmung mit den allgemeinen Grundlehren für die Wärmephänomene der chemischen Prozesse, wie ich sie schon vor 15 Jahren darlegte (s. diese Ann. Bd. 88, S. 355 §. 7) sollte die Differenz dieser beiden Gröfsen gleich der Differenz zwischen der Neutralisationswärme

der Schwefelsäure und derjenigen der Bromwasserstoffsäure seyn, oder

$$(\text{Na Br Aq. } \ddot{\text{S}} \text{ Aq}) - (\ddot{\text{N}}\text{a } \ddot{\text{S}} \text{ Aq. H Br Aq}) = (\ddot{\text{N}}\text{a Aq. } \ddot{\text{S}} \text{ Aq}) \\ - (\ddot{\text{N}}\text{a Aq. H Br Aq}).$$

Nun ist die erste Differenz nach den Versuchen No. 42 und 43

$$276^{\circ} - (-1640^{\circ}) = 1916^{\circ}$$

und die zweite Differenz nach den Versuchen No. 1 bis 3 und No. 39 bis 40,

$$15689^{\circ} - 13748^{\circ} = 1941^{\circ}.$$

Es ist demnach ein Unterschied zwischen diesen beiden Zahlen von 25° oder etwa $1\frac{1}{2}$ pro mille der Neutralisationswärme der Schwefelsäure. Die Uebereinstimmung ist demnach sehr befriedigend.

Auf ähnliche Weise, wie ich in der Abhandlung I gezeigt habe, wird die Größe der Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch die Bromwasserstoffsäure aus den obigen Zahlen berechnet und man findet, dass ein Aequivalent Bromwasserstoffsäure aus 1 Aeq. schwefelsaurem Natron 0,645 Aeq. Schwefelsäure in Freiheit setzt. Es ist zufolge dessen die Avidität der Bromwasserstoffsäure im Verhältniss zur Schwefelsäure $\frac{0,645}{0,354}$ oder 1,82. Da die Avidität der Schwefelsäure im Verhältniss zur Avidität der Chlorwasserstoffsäure, welche als Einheit angenommen ist, nur 0,49 ist, wird demnach die Avidität der Bromwasserstoffsäure $0,49 \cdot 1,82 = 0,89$. Die Bromwasserstoffsäure ist demnach eine etwas schwächere Säure als die Chlorwasserstoffsäure, aber bedeutend stärker als die Schwefelsäure.

3. Die Jodwasserstoffsäure. Die Säure ist in ähnlicher Weise untersucht worden als die vorhergehenden. Für die Neutralisationswärme ist folgender Werth gefunden:

(Na Aq, H J Aq)

No.	$a=b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
44 45	450	17,7 ^o	17,508	17,412	19,325	1710 ^c	} $\frac{1}{5}$	1367 ^c
		17,8	17,542	17,160	19,214	1709		

ad	No. 44	No. 45
t_1	19,315	19,210
t_2	312	205
t_3	310	203
t_4	306	200
t_5	300	195
t_6	290	190

Die Berechnung geschieht ganz wie bei den Versuchen No. 39 bis 40.

Die Neutralisationswärme dieser drei Säuren ist demnach sehr nahe gleich groß; ich habe gefunden;

$$(\text{Na Aq, H Cl Aq}) = 13740^{\circ}$$

$$(\text{Na Aq, H Br Aq}) = 13749$$

$$(\text{Na Aq, H J Aq}) = 13676.$$

Die größte Differenz ist demnach $\frac{1}{2}$ Proc. Ganz abweichend von diesen Zahlen sind die von Favre und Silbermann bestimmten (*Ann. d. chim. et de Phys. t. III, V. 37, p. 494*) 15656^c, 15510^c und 15698^c. Diese Zahlen sind mit einem Fehler von 10 bis 12 Proc. behaftet; ich komme später auf diese Bestimmungen und die Ursache der Fehler zurück.

Aehnlich der Chlor- und Bromwasserstoffsäure giebt auch die Jodwasserstoffsäure bei der Reaction auf das entsprechende Natriumsalz eine schwache Wärmeabsorption. Ich habe gefunden:

(Na J Aq, H J Aq)

No.	$a=b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
46	450	19,5	19,730	19,550	19,612	- 14 ^c	$\frac{1}{4}$	- 56 ^c

Zur Bestimmung der *Acidität* der Jodwasserstoffsäure sind folgende Versuche angestellt:

(Na J Aq, S Aq)

No.	a	b	T	t _a	t _b	t _c	r	s	pro Aeq.
47	S 360	Na J 540	18,8 18,8	18,850 18,880	18,875 18,810	18,932 18,908	68 ^c 72	} }	+ 350 ^c

(Na S Aq, H J Aq)

48	H J 450	Na S 450	17,5 17,5	18,070 18,000	17,370 17,212	17,442 17,370	-192 -200	} }	- 1568 ^c
----	------------	-------------	--------------	------------------	------------------	------------------	--------------	--------	---------------------

Es ist hier wie vorher $p = 9,7$ Gr. und $q = 10^{\circ}$. Die Differenz der Resultate No. 47 und 48 sollte gleich der Differenz zwischen der Neutralisationswärme, der Schwefelsäure und der Jodwasserstoffsäure seyn; es ist nun

$$350^{\circ} - (-1568^{\circ}) = 1918^{\circ}$$

$$15689 - 13676^{\circ} = 2013^{\circ}$$

Der Unterschied ist hier 95^c oder 6 pro mille der Neutralisationswärme der Schwefelsäure, also größer als der Unterschied sich gewöhnlich herausstellt. Es berechnet sich hieraus die Größe der Zersetzung des schwefelsauren Natrons im Versuch No. 48 zu 0,617 Aequivalente. Die Avidität

der Jodwasserstoffsäure verhält sich zu derjenigen der Schwefelsäure wie 0,617 : 0,383 oder wie 1,61, und es ist demnach die Avidität der Jodwasserstoffsäure 0,79.

Es verhält sich also die Avidität der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure wie 1 : 0,89 : 0,79. Diese Werthe sind nur als Approximative zu betrachten; denn es läßt sich die Avidität nicht mit großer Genauigkeit bestimmen.

4. Die Fluorwasserstoffsäure. Diese Säure hat eine von den eben besprochenen Säuren abweichendes und zugleich ganz unerwartetes Verhalten gezeigt. Erstens ist die Neutralisationswärme bedeutend größer als die der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure; sie ist selbst größer als die der Schwefelsäure, so daß die Fluorwasserstoffsäure von allen bis jetzt untersuchten Säuren die größte Neutralisationswärme besitzt. Das Detail der hierher gehörigen Versuche ist folgendes:

(Na Aq, H Fl Aq)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
49	450	17,9	18,115	18,312	20,440	2035 ^c	} $\frac{1}{2}$	16272 ^c
50		17,9	18,075	18,055	20,289	2033		

ad	No. 49	No. 50
t_1	20,430	20,280
t_2	425	275
t_3	417	270
t_4	412	260
t_5	402	255
t_6	395	248

In diesen und den folgenden Versuchen ist $p = 9,7$ Gr. und $q = 10^\circ$. Das Resultat aus diesen Versuchen ist demnach

(Na Aq, H Fl Aq) = 16272^c.

Ferner zeigt die Fluorwasserstoffsäure ein von der Chlorwasserstoffsäure abweichendes Verhalten dadurch, daß die nach beendeter Neutralisation durch einen Ueberschuß der

Säure entstehende Wärmeabsorption bei der Fluorwasserstoffsäure ziemlich bedeutend ist. Es ist gefunden:

(Na Fl Aq, H Fl Aq)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
51	450	16,2	16,305	16,362	16,285	-34°	} $\frac{1}{3}$	-288°
		16,2	16,314	16,312	16,260	-38		

Während wir oben für die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf Chlornatrium eine Wärmeabsorption von nur 2 pro mille der Neutralisationswärme gefunden haben, geben diese Versuche für die entsprechende Wirkung der Fluorwasserstoffsäure auf das Fluornatrium

$$(\text{Na Fl Aq, H Fl Aq}) = -288^\circ$$

oder eine Absorption von 18 pro mille der Neutralisationswärme.

Um die *Acidität* der Fluorwasserstoffsäure zu bestimmen, kann man nicht mit Erfolg die Reaction dieser Säure auf schwefelsaures Natron benutzen, weil die Neutralisationswärme der ersten Säure derjenigen der letzten mit nur 583° übersteigt. Dagegen ist die Differenz der Neutralisationswärme der Fluor- und der Chlorwasserstoffsäure 2532°. Ich habe deshalb die Reaction von Fluorwasserstoff auf Chlornatrium und von Chlorwasserstoff auf Fluornatrium untersucht. Es ist gefunden:

(Na Cl Aq, H Fl Aq)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
52	450	18,1	18,223	18,121	18,190	26°	} $\frac{1}{4}$	+100°
		18,1	18,105	18,055	18,095	24		

(Na Fl Aq, H Cl Aq)

53	450	15,7	16,202	15,825	15,350	-591	} $\frac{1}{4}$	-2362
		15,7	16,245	15,770	15,345	-590		

Zufolge dem, was ich oben entwickelt habe, soll die Differenz dieser beiden Größen gleich der Differenz zwischen

der Neutralisationswärme der Fluor- und der Chlorwasserstoffsäure seyn, oder

$$(\text{Na Cl Aq, H Fl Aq}) - (\text{Na Fl Aq, H Cl Aq})$$

$$= (\text{Na Aq, H Fl Aq}) - (\text{Na Aq, H Cl Aq}).$$

Nun ist die erste Differenz

$$100^\circ - (-2362) = 2462^\circ$$

und die zweite Differenz

$$16272^\circ - 13740^\circ = 2532^\circ$$

Es ist ein Unterschied zwischen diesen beiden Größen von 70° oder nur etwa 4 pro mille der größten Neutralisationswärme.

Aus dem oben gefundenen Werthe für die Reaction von Fluorwasserstoffsäure auf Fluornatrium und den hier gefundenen Werthen, oder

$$(\text{Na Fl Aq, H Fl Aq}) = -288^\circ$$

$$(\text{Na Cl Aq, H Fl Aq}) = +100^\circ$$

$$(\text{Na Fl Aq, H Cl Aq}) = -2362^\circ,$$

läßt sich wenigstens approximativ die Avidität der Fluorwasserstoffsäure ableiten. Ein Blick auf die Zahlen zeigt gleich, daß die Avidität der Fluorwasserstoffsäure sehr gering ist; es wird bei der Einwirkung von 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure und 1 Aeq. Fluornatrium 0,95 Aeq. des letzteren zersetzt, während umgekehrt 1 Aeq. Fluorwasserstoffsäure nur 0,05 Aeq. Chlorwasserstoffsäure aus dem Chlor-natrium ausscheidet, es ist demnach die Avidität der Fluorwasserstoffsäure 0,05.

Die Fluorwasserstoffsäure zeigt demnach ein von den Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods entschieden abweichendes Verhalten:

- 1) Die Neutralisationswärme der Fluorsäure ist um 19 bis 20 Proc. größer als die der übrigen Wasserstoffsäuren, welche unter sich gleich große Neutralisationswärme zeigen.
- 2) Bei der Einwirkung der Fluorsäure auf Fluornatrium zeigt sich eine bedeutende Wärmeabsorption, während die übrigen Wasserstoffsäuren bei der Einwirkung auf

die entsprechende Natriumverbindung nur eine ganz geringe Wärmeabsorption zeigen.

- 3) Die Avidität der Fluorwasserstoffsäure ist sehr klein gegen diejenige der übrigen Wasserstoffsäuren, etwa nur 5 bis 6 Proc. Es ist dieses um so mehr zu beachten, weil die Avidität bei den übrigen Wasserstoffsäuren mit wachsendem Aequivalent abnimmt, und man demnach erwarten sollte, daß die Fluorwasserstoffsäure, welche das kleinste Aequivalent hat, auch die größte Affinität zeigen würde; es ist aber das Umgekehrte der Fall.

Wenn ich später meine Untersuchungen über die Reaction dieser vier Säuren auf andere Oxyde mittheile, werde ich auf fernere sehr bedeutende Verschiedenheiten zwischen diesen Säuren aufmerksam machen.

5. Die Cyanwasserstoffsäure. Das chemische Verhalten dieser Säure ist von demjenigen der schon besprochenen sehr verschieden und es kann demnach nicht befremden, daß die Cyanwasserstoffsäure auch ein eigenthümliches thermisches Verhalten zeigt. Wegen der großen Unannehmlichkeit in der Arbeit mit dieser Säure in größerer Menge habe ich die Versuche auf das Nothwendigste beschränkt. Es wurden in den nachstehenden Versuchen 1 Aequivalent Natron mit $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Aeq. Cyanwasserstoffsäure behandelt, um die Neutralisationsverhältnisse der Säure zu studiren. Es ist gefunden:

(Na Aq, $\frac{1}{2}$ H Cy Aq)

No.	a = b	T	t _a	t _b	t _c	r	s	pro Aeq.
54	450	18,2	17,853	18,115	18,355	346*	}	1368°
		18,2	17,945	17,925	18,295	338		

(Na Aq, H Cy Aq)

55	450	16,9	17,690	17,025	18,110	697	}	2766
		17,5	17,740	17,120	18,170	686		

(Na Aq, 2H Cy Aq).

56	450	18,0	18,350	17,160	18,120	349	}	2792
		18,0	18,412	17,335	18,240	349		

Es ist wie vorher $p = 9,7$ Gr. und $q = 10$ Gr.; die Berechnung geschieht nach der gewöhnlichen Formel. Die Resultate sind:

α	(Na Aeq, α H Cy Aeq)
$\frac{1}{2}$	1368 ^e
1	2766
2	2792

- 1) Die bei der Neutralisation der Cyanwasserstoffsäure mit Natron entwickelte Wärme wächst demnach proportional mit der Menge der Säure, bis diese 1 Aeq. Säure gegen 1 Aeq. Natron beträgt.
- 2) Die Neutralisationswärme der Cyanwasserstoffsäure ist sehr gering, etwa $\frac{1}{3}$ derjenigen der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure oder $\frac{1}{6}$ derjenigen der Fluorwasserstoffsäure.
- 3) Ein Ueberschuss der Säure über 1 Aeq. für 1 Aeq. Natron bewirkt eine schwache Vergrößerung der Neutralisationswärme, während die übrigen Wasserstoffsäuren in analogen Fällen eine Wärmeabsorption gezeigt haben.

Die Avidität der Cyanwasserstoffsäure ist so gering, daß wir sie beiläufig gleich 0,00 setzen können; bei der Mischung von Cyanwasserstoffsäure mit schwefelsaurem Natron tritt keine Wärmetönung ein.

Die oben besprochenen fünf Säuren haben in Bezug auf Neutralisation und Avidität demnach folgende Eigenschaften:

- 1) Sie besitzen alle einen festen Neutralisationspunkt, welcher eintritt, wenn 1 Aeq. Säure für jedes Aequivalent Natron zugegen ist.
- 2) Die bei der Neutralisation sich entwickelnde Wärmemenge ist proportional der Säuremenge, bis diese ein Aequivalent für jedes Aequivalent Natron erreicht.

- 3) Die *Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure* bilden eine besondere Gruppe, deren Glieder in thermischer Beziehung die größte Aehnlichkeit zeigen, indem theils die Neutralisationswärme für diese drei Säuren sehr nahe gleich groß ist, im Mittel 13720° ; theils ist die Avidität sehr groß, bezugsweise 1: 0,89 und 0,79; und endlich entsteht bei der Einwirkung dieser Säuren auf das entsprechende Natriumsalz eine sehr geringe Wärmeabsorption, etwa 1 bis 4 pro mille.
- 4) Die *Fluorwasserstoffsäure* unterscheidet sich von diesen Säuren dadurch, daß theils die Neutralisationswärme etwa 20 Proc. größer ist als die der genannten drei Säuren oder 16270° , theils die Avidität sehr gering ist, etwa 0,05 derjenigen der Chlorwasserstoffsäure, und endlich die Einwirkung der Säure auf Fluornatrium von einer bedeutenden Wärmeabsorption begleitet ist, etwa 18 pro mille der Neutralisationswärme.
- 5) Die *Cyanwasserstoffsäure* unterscheidet sich von den übrigen vier Säuren durch eine sehr geringe Neutralisationswärme 2766° oder nur $\frac{1}{5}$ derjenigen der Chlorwasserstoffsäure; ferner ist die Avidität fast Null, und die Reaction der Cyanwasserstoffsäure auf Cyannatrium ist von einer schwachen Wärmeentwicklung begleitet.

Die bedeutenden Unterschiede zwischen den beiden letzten Säuren und der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure sowohl in thermischer als in gewöhnlicher chemischer Beziehung lassen keinen Zweifel darüber zurück, daß jene zwei Säuren nicht in die Gruppe der letztgenannten gehören. —

Kopenhagen den 5. Juli 1869.

III. Versuche zur Theorie der Leydener Flasche; von K. W. Knochenhauer.

(Schluß von S. 26.)

Um den Einfluß der Batterie (L) auf die Stärke des Nebenbatteriestroms kennen zu lernen, ersetzte ich beim Maximum der Erwärmung 0^m,65 Kupferdraht im Hauptdraht durch Therm. V oder durch das Gestell, welches denselben Platindraht in derselben Fassung enthält; die Länge des Nebendrahts n für das Maximum, überall bei $D = 32$ vorher bestimmt, war nur annähernd genau, da sich das Maximum mit den größern Ladungen der Hauptbatterie doch auf eine etwas größere Länge verschiebt. Die Länge des Hauptdrahts h ist nicht corrigirt, also ohne z . Im Hauptstrom werde die Erwärmung mit ϑ , im Nebenbatteriestrom mit ϑ' bezeichnet und $\frac{\vartheta'}{\vartheta} = \vartheta_0$ gesetzt.

Hauptb. F_3 , $h = 6^m,98$; Nebenb. $A_1 1^m + B_1 1^m$, $n = 7^m,31$.

$D = 24$	32	40	48	56
$\vartheta_0 = 0,741$	0,735	0,724	0,704	0,703

Hauptb. F_3 , $h = 6^m,98$; Nebenb. (L) $1^m + A_1 1^m$, $n = 7^m,31$

$\vartheta_0 = 0,724$	0,718	0,717	0,667	0,609
-----------------------	-------	-------	-------	-------

Hauptb. $A_1 1^m + B_1 1^m$, $h = 6^m,66$; Nebenb. F_3 , $n = 6^m,34$.

$D = 40$	$\vartheta_0 = 0,734$
----------	-----------------------

Hauptb. (L) $1^m + A_1 1^m$, $h = 6^m,66$; Nebenb. F_3 , $n = 6^m,60$

$D = 40$	$\vartheta_0 = 0,483$
----------	-----------------------

Hauptb. A_1 , $h = 6^m,98$; Nebenb. (L), $n = 7^m,96$

$\vartheta_0 = 0,714$	0,720	0,662	0,570	0,415.
-----------------------	-------	-------	-------	--------

Der mit der Ladung wachsende Widerstand in (L) ist in diesen Reihen deutlich zu bemerken, denn Widerstand in dem einen oder andern Schließungsbogen vermindert die Stärke des Nebenbatteriestroms; doch trat wohl bei $D = 48$ und 56 in der letzten Reihe ein später erwähnter Umstand noch hinzu.

Auffallend waren mir die beiden folgenden Beobachtungen, die sich zwar noch nicht erklären lassen, aber doch zur Erläuterung der oben bei den aus Theilen zusammengesetzten Batterien erhaltenen Werthe für die Capacität dienen können, da auch nach ihnen die Uebertragung der Kraft von einem Theil auf den andern nicht in gleicher Weise stattfindet, wenn ein Theil (L) ist, oder wenn beide Theile aus gewöhnlichen Flaschen bestehen.

Hauptb. B_3 $1^m + A$, 12^m , Stamm = $6^{m,0}$; Nebenb. F_3 , $n = 10^{m,88}$

ϑ_0 im Max. = 0,55 nämlich $\vartheta' = 6,3$ $\vartheta = 11,5$

und bei geöffnetem Nebendraht $\vartheta = 16,0$.

Hauptb. (L) $1^m + A$, 12^m , Nebenb. F_3 ; Stamm und n wie vorher

ϑ_0 im Max. = 0,63 nämlich $\vartheta' = 5,4$ $\vartheta = 8,5$

und bei geöffnetem Nebendraht $\vartheta = 12,2$.

Ich ging hierauf zur Messung des Stroms der Batterie (L) nach den Ablenkungen φ des Stahlspiegels im Galvanometer über. Dasselbe war das schon früher beschriebene von Sauerwald in Berlin angefertigte Instrument; beide Rollen waren hinter einander gleichlaufend verbunden und der Schließungsbogen bestand außerdem aus Kupferdraht. Der Strom wurde erst einige Male nach der einen Richtung, dann ebenso nach der entgegengesetzten Richtung durch das Galvanometer geleitet, und aus sämtlichen Zahlen das Mittel genommen. Die Scale ist in Millimeter getheilt; die Able- sung geschieht mittelst Fernrohr.

Batt. (B) $1^m + (A)$ 21^m	$D =$	32	40	48
	$\varphi =$	17,4	21,5	25,8
Batt. (B) $1^m + (A)$ 21^m Plat. B		17,0	21,4	26,1
„ (B) + (A)		17,2	—	—
„ (B)		8,3	10,6	12,8
„ A_1		3,9	4,9	5,8

Die Ablenkungen sind proportional zu D ; die mittlere Ablenkung für $D=8$ beträgt bei (B) + (A) 4,80 bei (B) 2,11 bei A_1 0,97; dies entspricht den Capacitäten der Batterie 1,966, 0,966, 0,424, nur mit A_1 müßte die Ablenkung

0,93 seyn. Man kann also aus den Ablenkungen des Spiegels die Capacität einer unbekannten Batterie berechnen. Eine veränderte Einstellung des Spiegels fand nach dem umgekehrten Durchgang des Stroms durch das Galvanometer nicht statt.

In den folgenden Beobachtungen mit Batterie (L) habe ich die Capacität derselben nach A , berechnet (Ablenkung $= 0,97$ auf $D = 8$) und die hier beim Wechsel der Stromrichtung eintretende Veränderung in der Einstellung des Spiegels ¹⁾ unter d in Scalentheilen angegeben. Beim zweiten

- 1) Hr. Edlund hat bei seinen Versuchen über die elektromotorische Kraft des elektrischen Funkens (Pogg. Ann. Bd. CXXXIV, S. 337) ebenfalls die veränderte Einstellung des Spiegels wahrgenommen, sie aber dadurch erklärt, daß die mit Guttapercha überzogenen Galvanometerdrähte eine elektrische Ladung annehmen, welche auf die Magnetnadel elektroskopisch einwirkt und dieselbe zur Seite zieht (S. 339). Das Arrangement seines Apparats ist ein ähnliches, wie ich es Pogg. Ann. Bd. CXXIX, S. 81 in Reihe 3 hergestellt habe mit den S. 88 angegebenen Kugeln in $1^{\text{mm}},13$ Abstand. Wenn derselbe hierbei eine regelmässige Ablenkung des Galvanometerspiegels erhielt, so liegt dies in der Anwendung einer kleinern Flasche mit größerer Schlagweite und in der größern Distanz (3^{mm}) seiner Kugeln fg , wodurch sich der Funke leichter zerstreut (l. c. S. 83 Anmerkung) und diese Kugeln zu einem bessern Ventil werden, wenn anders man jede Vorrichtung, durch die sich der elektrische Funke ausbreitet, mit diesem Namen belegen will.

In der Hauptsache stimmen wir beide überein, nämlich daß die elektromotorische Kraft zu dem den Spiegel ablenkenden Strom im Funken selbst liegt (s. bei Edlund S. 340 und 341, bei mir S. 92); nur über die Erklärung eines Nebenumstandes besteht eine Differenz der Ansichten. Wenn ich auch gern zugesteh, daß Elektrizität auf die Guttapercha übertreten und daran haften kann, so vermag ich doch von ihr nicht die veränderte Einstellung des Spiegels abzuleiten, sondern muß sie aus einer senkrecht zur Spiegelfläche entstandenen Magnetisirung desselben erklären. Erstens ist bei dem von mir gebrauchten Galvanometer der Spiegel mit einem nicht isolirten dicken kupfernen Dämpfer umgeben, der nur eine Oeffnung nach dem Fernrohr hat. Auf den Windungen befindliche selbst starke freie Elektrizität kann also nach unsern bisherigen Erfahrungen auf die Stellung des Spiegels keine Einwirkung ausüben. Zweitens ändert der Spiegel seine Einstellung nach derselben Seite hin, wenn der Strom durch beide Rollen hinter einander geht, oder wenn er nur durch die vordere, oder durch die hin-

Versuch mit (L) war in den Schließungsbogen nach Platindraht C eingeschaltet worden.

D	Batt. (L)			Batt. (L) mit Pl. C			Batt. $(L) + A_1$		
	φ	A	Cap.	φ	A	Cap.	φ	A	Cap.
32	4,0	1,2	0,437	3,6	2,5	0,393	7,9	1,2	0,863
40	6,5	4,2	0,568	6,0	6,0	0,524	12,0	3,5	1,048
48	10,0	10,0	0,730	9,0	12,0	0,657	17,8	7,0	1,300
56	15,0	15,0	0,926	13,1	17,4	0,809	25,1	9,7	1,549.

Die berechneten Capacitäten von (L) wachsen bedeutend mit D und sind viel größer als die oben aus den Thermometerbeobachtungen gefundenen; sie werden durch einen in den Schließungsbogen eingeschalteten stärkern Widerstand verringert und durch Combination von (L) und A_1 gesteigert; A ist in jenem Fall größer, in diesem kleiner als in der ersten Reihe. Dafs hierbei eine veränderte Länge des Zweiges von A_1 in der Batterie $(L) + A_1$ nicht stört, zeigten einige Beobachtungen bei $D = 40$; die Ablenkung blieb

tere allein geleitet wird. Drittens wird die Veränderung der Einstellung sogleich aufgehoben, wenn man den Strom einer gewöhnlichen Flasche in einfachem Schließungsbogen durch das Galvanometer führt, denn dieser Strom zerstört den vorhandenen Magnetismus. Bei mir blieb der magnetisirte Spiegel bisweilen Monate lang in diesem Zustand stehen, und ich entmagnetisirte ihn dann erst durch das eben angegebene Mittel. Obschon es bedenklich seyn mag, die von Hrn. Edlund angegebene Erklärung für sein Galvanometer zu bestreiten, da ich dessen Einrichtung nicht genau genug kenne, so möchte ich es doch nach dem zur Beseitigung dieser Störung von ihm angewandten Mittel wohl wagen. Zunächst ist die veränderte Einstellung des Spiegels bei der dem Schließungsbogen gegebenen Anordnung nicht beträchtlich (s. bei mir Reihe 3 S. 81 und S. 83), dann tritt durch den Neusilberdraht und das Galvanometer als Zweige, weil letzteres eine bedeutende äquivalente Länge hat, eine solche Theilung ein, dafs zwar der galvanische Strom, der sich nach den Widerständen richtet, vorherrschend durch das Galvanometer geht, von dem eigentlichen Batteriestrom dagegen, der die Erwärmung im Thermometer erzeugt, der Haupttheil durch den Neusilberdraht und nur ein kleiner Theil durch das Galvanometer gelangt. In diesem Fall aber, wo der eigentliche Batteriestrom in dem einen Zweige sehr geschwächt ist, wird seine den Spiegel magnetisirende Wirkung größtentheils aufgehoben. Vgl. Pogg. Ann. Bd. CXXVI, S. 253.

in drei Fällen unverändert, nur als zuletzt der Zweig etwa doppelt so lang als der Stamm war, wurde $\Delta = 0$.

Später fügte ich noch einige Beobachtungen mit dem Scheibenpaar als Batterie hinzu. Die Anwendung des Thermometers war freilich durch die zu kleinen Zahlen sehr beschränkt. In einem Schließungsbogen von 5^m,96 Länge erhielt ich, als $w' = 132,6$ war,

D	Scheibe		Flasche A_1		W	W_0	Cap.
	a	b	a	b			
32	1,00	0,70	7,03	2,63	309	79,3	0,237
40	2,05	1,43	10,63	4,00	306	80,0	0,312.

Das Galvanometer gab folgende Ablenkungen des Spiegels, aus denen wie vorher die Capacität abgeleitet wurde, obschon diese Zahlen, an zu weit auseinander liegenden Tagen beobachtet, nicht mehr streng mit den obigen verglichen werden können.

D	φ	Δ	Cap.
24	2,0	2,5	0,291
32	4,8	6,0	0,525
40	8,0	7,5	0,700
48	10,8 ¹⁾	4,5	0,788.

Aus den bisher mitgetheilten Beobachtungen liefs sich zunächst noch nichts Sicheres entnehmen, bevor nicht ermittelt war, weshalb die Batterie (L) nur mäßsig starke Ladungen und diese erst nach vielen Umdrehungen der Scheibe annahm. Es wurde also die Batterie im Dunklen geladen, ebenso das in einem besonders isolirenden Gestell senkrecht aufgestellte Scheibenpaar. Hier zeigte sich über dem Rand der Flaschen oder der Scheiben auch nicht der geringste Lichtschimmer, dagegen leuchtete die Luftschicht selbst schon bei den schwächern Ladungen; bei den stärkern vermehrte sich das Licht und während der Entladung schlugen Funken durch die Luft der Flaschen; bei $D = 48$ und 56 gaben sie einen starken, dumpfen Ton, der auch früher bei den Versuchen jedesmal gehört worden war.

Die trennende Schicht zwischen den Belegungen leitete also die Elektrizität in einem nicht unbedeutenden Grade,

1) Nicht ganz sicher, denn es gelangen nur drei Entladungen.

und zwar war entweder das Glas selbst ein mäßiger Leiter, worauf bei höherer Spannung der Elektrizität die Luft weiter kein Hinderniß darbot, oder das Glas wurde erst in der Combination mit der Luftschicht zum Leiter, oder beide Umstände wirkten vereint mit einander.

Um den ersten Fall zu entscheiden, belegte ich eine der Glastafeln auf beiden Seiten nur mit 423 □ Centimeter Stanniol höchst sorgfältig, so daß keine Bläschen zwischen Glas und Metall erkennbar blieben, und überzog die übrige Fläche mit Schellack. War jetzt die Scheibe in dem Gestell senkrecht aufgestellt, die eine Belegung mit dem Conductor und zugleich mit der einen Kugel des Funkenmessers verbunden, von dessen zweiter Kugel ein Draht zum Erdboden ging, war ferner die zweite Belegung mit einer Ableitung versehen, die nur an einer Stelle auf etwa 6 Centimeter unterbrochen wurde, so schlugen über den Funkenmesser auch bei den größten Distanzen der Kugeln Funken mit derselben Leichtigkeit, als wenn die Scheibe gar nicht vorhanden wäre. Nachdem aber die Lücke in der Ableitung ausgefüllt war, so mußte schon bei $D = 48$ die Scheibe der Maschine zwölfmal schnell gedreht werden, ehe der Entladungsfunkel erfolgte. Die in die Ableitung gesetzte Lane'sche Flasche gab bei langsamem Drehen unausgesetzt Funken.

Es unterlag hiernach keinem Zweifel, daß die Glasscheibe durch sich hindurch Elektrizität leitete, und dasselbe mußte auch für die Flaschen der Batterie mit der größten Wahrscheinlichkeit angenommen werden ¹⁾.

Um bei den neuen hiernach nothwendig gewordenen Versuchen nicht wieder in Verlegenheit zu kommen, wählte ich als Flaschen einer neu zu construirenden Batterie vier Flaschen von der Art des Paares (A), von denen ich noch die Paare (B) und (C) besaß; denn diese Flaschen hatten sich bisher immer ungemein leicht, selbst bis auf den höchsten Grad laden lassen. Ihre Capacität zusammen war $= 1,866$ für Cap. (A) = 1. Die äußern Seiten wurden von

¹⁾ Vergl. hierzu Poggendorff's Angaben in den Ann. Bd. CXXXIV, S. 304.

der Belegung befreit, gereinigt und mit Schellack überzogen; dann wurde aus ihnen in der frühern Weise eine Batterie hergestellt, bei der die Luftschicht eine noch etwas geringere Dicke besaß; ich schätze den mittlern Abstand beider Belegungen auf höchstens 7^{mm}, doch am Boden der Flaschen, der etwas eingedrückt ist, war er theilweise gröfser.

Mit dieser Batterie (NL) stellte ich nun dieselben Versuche wie mit der Batterie (L) an, doch beschränkte ich mich auf die Hauptreihen.

Nachdem sich sogleich gezeigt hatte, dafs die neue Batterie leicht bis zu den gröfsten Schlagweiten geladen werden konnte, bestimmte ich zuerst ihre Capacität mittelst der Lane'schen Flasche; ich ging indess nicht über $D=80$, da bei zu grofsen Schlagweiten die Thermometerangaben nicht sicher genug ausfallen.

Die Mittelzahl der Ueberschläge der Lane'schen Flasche (L. F.) giebt nach zwei Reihen die folgende Tabelle an, ebenso die Capacität C von (NL), wie sie aus der Vergleichung mit Flasche A, folgt, deren Capacität $C_0 = 0,424$ ist.

D	Batt. (NL)				Flasche A ₁				C
	L. F.				L. F.				
16	3,0	3,1	Mitt.	3,1	3,6	3,5	Mitt.	3,6	0,365
24	6,2	5,4	"	5,8	6,0	5,6	"	5,8	0,424
32	9,8	9,4	"	9,6	8,0	7,8	"	7,9	0,515
40	15,0	14,2	"	14,6	10,0	10,0	"	10,0	0,619
48	21,5	20,0	"	20,8	12,0	11,8	"	11,9	0,741
56	29,8	28,0	"	28,9	13,6	13,9	"	13,7	0,895
64	37,7	35,5	"	36,6	15,4	15,4	"	15,4	1,008
72	48,0	45,0	"	46,5	17,5	17,5	"	17,5	1,127
80	58,3	54,3	"	56,3	20,0	19,4	"	19,7	1,212

Zur weitem Bestimmung der Capacität nach den Thermometerangaben stellte ich mit (NL) drei Reihen an, bei denen die Länge L des Schließungsbogens 14°,29 betrug; in den beiden ersten Reihen bis $D=72$ war $w'=428$ und $w''=132,6$, in der letzten bis $D=80$ $w'=132,6$ und $w''=472,5$. Die Spiritussäule war in den beiden letzten

Reihen 27^{mm} kürzer; dessen ungeachtet gebe ich aus allen drei Reihen nur die Mittelzahlen der Erwärmungen an nach den frühern Columnen $a d b c$, um wenigstens den Gang der Zahlen anzudeuten; die Widerstände W und W_0 , desgleichen die Capacität C habe ich aus jeder Reihe einzeln berechnet.

Die Mittelzahlen $\vartheta \vartheta' \vartheta''$ mit Batt. (NL).

$D=32$	40	48	56	64	72	80
a 1,73	2,21	2,92	4,00	5,50	7,54	10,13
d 1,47	1,98	2,59	3,61	5,00	6,81	—
b 1,18	1,64	2,24	3,03	4,28	5,88	8,00
c 0,70	1,02	1,42	2,00	2,60	3,52	4,80.

Die Mittelzahlen $\vartheta_0 \vartheta'_0 \vartheta''_0$ mit Flasche A_1 .

$D=32$	40	48	56	64	72	80
a 5,81	8,66	11,85	14,52	17,56	20,56	24,13
d 3,95	5,93	8,11	10,35	12,82	15,01	—
b 2,45	3,62	5,09	6,62	8,27	10,01	12,03
c 1,05	1,53	2,03	2,90	3,37	4,13	5,00.

Die Widerstände W mit Batt. (NL).

$D=32$	40	48	56	64	72	80
$W=307$	345	394	390	463	420	—
	266	388	378	422	493	—
	287	413	456	443	424	462
Mitt. 287	382	409	418	460	444	462.

Die Widerstände W_0 mit Flasche A_1 .

$D=32$	40	48	56	64	72	80
$W_0=103$	100	102	111	116	122	—
	91	94	94	112	116	—
	97	96	104	113	116	128
Mittel 97	97	100	112	116	122	128.

Die Capacitäten C der Batterie (NL).

$D=32$	40	48	56	64	72	80
$C=0,382$	0,395	0,415	0,428	0,538	0,547	—
	0,369	0,433	0,413	0,437	0,546	—
	0,370	0,445	0,468	0,446	0,483	0,590
	0,374	0,424	0,432	0,437	0,522	0,559
						0,639.

Außerdem wurden bei $D=40$ drei Reihen mit verlängertem Schließungsbogen L durchgeführt, dabei aber die früher gefundenen Widerstände W_0 von A_1 benutzt.

L	W			$W - W_0$	$\frac{W - W_0}{\sqrt{L}}$
3",90	219	214	219 = 217	144	72,9
14 ,29	387	392	401 = 393	295	78,0
18 ,39	409	426	452 = 429	326	76,0
23 ,26	505	478	469 = 484	374	77,6
33 ,33	565	586	576 = 576	450	78,0
54 ,38	717	721	752 = 730	580	78,6

Alle Reihen mit Batt. (NL) stimmen mit den bereits angeführten der Batt. (L) überein. Dafs das Glas leitet, übt auf die Resultate keinen Einflufs aus, da die Batterie (L) ebenfalls vollständig geladen seyn mufs, wenn der Entladungsfunke über die Kugeln des Funkenmessers schlägt. Die Capacitäten wachsen hier bei den gröfsern Schlagweiten stärker heran und sprungweise; der Grund ist wohl hauptsächlich in der eingedrückten Gestalt des Flaschenbodens zu suchen, wodurch hier erst bei gröfsern D die volle Wirkung eintritt. Die Batterie (NL) wirkt übrigens etwas kräftiger als (L), hat auch etwas weniger Widerstand, denn die Pappcylinder stehen in ihr etwas näher am Glase.

Abgesehen von der leichtern Ladungsfähigkeit hat (NL) den grofsen Vorzug, dafs man die Menge der von ihr aufgenommenen Elektricität nach den Ueberschlägen der Lane'schen Flasche bestimmen und durch Vergleichung mit A_1 ihre Capacität bestimmen kann. Die so gefundenen Zahlen stimmen mit den aus den Thermometerbeobachtungen abgeleiteten durchaus nicht überein. Die letztern werden aber wiederum durch die Beobachtungen mit der Nebenbatterie bestätigt; doch trat hier ein besonderer Umstand ein, den zu erwähnen ich nicht unterlassen mag.

Als ich bei $D=72$, wo die Erwärmung in einem kurzen Schließungsbogen hinreichend grofs ist, um einen genügenden Nebenbatteriestrom zu erlangen, (NL) als Hauptbatterie nahm und ihren Schließungsbogen (Hauptdraht) ohne

Rücksicht auf $z = 5^m,72$ machte, fand ich mit der Nebenbatterie A_1 beim Maximum der Erwärmung die Länge des Nebendrahts $= 7^m,67$, nämlich

Nebendr. $= 5^m,85$	6,50	7,15	7,80	8,45	9,10	9,75
$z' = 2$,9	3,2	3,6	3,7	3,5	3,1
					2,9	

Entlehnt man aus den frühern Beobachtungen $z = 0^m,32$, so erhält man die Capacität von (NL) oder $C = \frac{7,67}{6,04} C_0 = 0,538$, welche Zahl mit der vorher gefundenen genügend übereinstimmt. Nachdem ich hierauf A_1 zur Haupt- und (NL) zur Nebenbatterie nahm und zur Feststellung des Maximums den Hauptdraht auf $8^m,97$ verlängert hatte, fiel das Maximum der Wärme auf eine Länge des Nebendrahts $= 10^m,92$. Das sonderbare Resultat fand sogleich seine Erklärung, als ich den Hauptdraht wieder auf $5^m,72$ verkürzte; jetzt war nicht nur die größte Wärme, jedoch nicht ihr Maximum, bei Nebendraht $= 5^m,85$ (weiter konnte dieser Draht nicht verkürzt werden), sondern in der Nebenbatterie liefs sich auch der starke dumpfe Ton vernehmen, der sonst immer auch bei dieser Batterie hervortrat, der aber vorher nicht gehört worden war. Bei dem längern Hauptdraht hatte sich also (NL) nicht vollständig geladen und ihre Capacität fiel demnach viel zu klein aus. Diese Thatsache ist zu beachten, damit man sich bei Versuchen mit der Nebenbatterie, natürlich nur wenn eine Batterie mit Luft angewandt wird, nicht etwa täuschen lasse.

Hierauf wurden die Beobachtungen am Galvanometer angestellt, wobei jedoch die Entfernung der Scale vom Spiegel der frühern nicht gleich war. Bezeichnet wieder φ die Ablenkung des Spiegels, d die veränderte Einstellung desselben und $L. F.$ die früher beobachtete Zahl der Ueberschläge der Lane'schen Flasche bei den verschiedenen Ladungen, so findet man die Resultate zweier Reihen¹⁾ in der nachstehenden Tabelle.

1) Bei $D = 72$ und 80 wurden die Beobachtungen dreimal wiederholt.

Batt. (NL).

$D = 24$	32	40	48	56	64	72	80
$\varphi = 4,0$	6,4	9,0	12,7	17,3	22,4	27,7	34,2
	4,2	6,6	9,7	13,2	18,0	23,6	29,0
						28,0	34,6
$A = 0,7$	3,1	5,7	8,9	11,0	11,0	12,5	7,1
$\frac{\varphi}{L. F.}$	0,701	0,692	0,640	0,622	0,611	0,628	0,607
							0,615.

Flasche A_1 .

$D = 24$	32	40	48	56	64	72	80
$\varphi = 4,0$	5,5	6,8	8,2	9,5	10,4	11,9	13,1
	4,2	5,9	7,0	8,6	9,9	11,0	12,0
							13,3
$\frac{\varphi}{L. F.}$	0,701	0,721	0,690	0,706	0,708	0,695	0,683
							0,670.

Die Ablenkung φ ist zu L. F. proportional, aber bei der Batterie (NL) fällt die Verhältnisszahl von $D = 48$ an kleiner als bei der Flasche A_1 aus; bei $D = 24$ und 32 findet noch in beiden Fällen Uebereinstimmung statt, und die Zahl unter $D = 40$ bildet den Uebergang. Bei $D = 80$ ist A kleiner als bei $D = 72$, wovon ich mich mehrfach überzeugt habe.

Berechnet man aus den Ablenkungen φ die Capacität von (NL) nach der Capacität von $A_1 = 0,424$, so findet man

$D = 24$	32	40	48	56	64	72	80
Cap. (NL) = 0,424	0,493	0,561	0,657	0,772	0,914	0,994	1,113.

Diese Zahlen sind etwas kleiner als die aus den Ueberschlägen der Lane'schen Flasche berechneten, da, wie schon bemerkt ist, das Verhältniss $\frac{\varphi}{L. F.}$ bei (NL) und A_1 nicht vollkommen übereinstimmt.

Es wurde noch der Platindraht C in den Schließungsbogen von (NL) eingefügt; dieß gab

$D = 40$	48	56	64	72	80
$\varphi = 8,5$	12,4	17,1	22,1	27,4	34,8
$A = 6$	9	14	15	18	18.

Da diese Reihe mit der zweiten vorher angeführten, als mit der an demselben Tage angestellten verglichen werden

mufs, so fällt wie bei Batterie (L) φ kleiner, A gröfser aus; nur φ bei $D=80$ macht eine Ausnahme.

Ein um das Doppelte verlängerter Schliessungsbogen liefs die Ablenkung unverändert, aber A wurde kleiner.

Zum Schlufs theile ich auch die Beobachtungen im Dunklen mit. Als (NL) mit der Lane'schen Flasche in Verbindung stand, und diese Batterie nach und nach stärker geladen wurde, blieb bis $D=56$ die Luftschicht während des Ladens dunkel; während der Entladung erschienen bei $D=16$ und 24 zwei kleine Funken in einer Flasche und von $D=32$ an noch einer in einer zweiten Flasche. Von $D=56$ bis 80 zeigte sich während der Ladung bisweilen etwas Lichtschimmer (leichte Blitze), während der Entladung waren wenigstens in drei Flaschen Funken, die bei $D=72$ und 80 dumpf ertönten. Ueber $D=80$ hinaus stieg bis 88 und 96 die Zahl der Lane'schen Ueberschläge regelmäfsig um je 10; die Luftschicht leuchtete während des Ladens etwas stärker, doch waren die Beobachtungen nicht mehr ganz sicher, weil der zum Funkenmesser führende Draht bereits Elektrizität ausströmte, und man daher nicht nahe genug herantreten konnte. Als die Batterie eine vollständige Ableitung erhalten hatte, liefs sie sich bis $D=120$ laden, was ich nicht einmal mit der Flasche A_1 erlangte, da der Draht derselben die Elektrizität noch reichlicher ausströmte¹⁾. War die zweite Kugel des Funkenmessers isolirt und mit der ersten verbunden, so kam bei fortwährendem Drehen der Maschine die Batterie in einen Beharrungszustand, in dem gerade so viel Elektrizität ausströmte, als zugeführt wurde; in diesem Zustand schien mir die Luftschicht im Allgemeinen dunkel zu seyn. Das Glas der Flaschen hielt also sicher die ganze Ladung fest und leitete nicht wie das Glas der Batterie (L).

1) Wenn A_1 stark geladen war, so zeigte sich während der Entladung starker Lichtschimmer am Rande der äufsern Belegung. Vergleiche hiermit die von Poggendorff mitgetheilten Beobachtungen, Annalen Bd. CXXXIII, S. 153.

Poggendorff's Annal. Bd. CXXXVIII.

Nach den mitgetheilten Versuchen haben wir zwei Zustände der Batterie (*L*) oder (*NL*) zu unterscheiden. Bei geringer Ladung, am reinsten bei $D = 16$, wirkt dieselbe wie eine gewöhnliche Batterie; die Ueberschläge der *L. F.*, die Angaben des Thermometers und die Ablenkungen des Galvanometerspiegels führen auf eine gleich große Capacität, die etwa dreimal kleiner ist, als wenn der Zwischenraum zwischen den beiden Belegungen vollständig mit Glas ausgefüllt wäre. Denn die vier Flaschen der Batterie (*NL*) haben mit Belegungen auf beiden Seiten des Glases eine Capacität $= 1,866$, würden also bei einem etwa $1\frac{1}{2}$ mal grössern Abstand derselben auf eine Capacität $= 1,244$ zurückgehen. Die Capacität von (*NL*) liegt bei $D = 16$ noch unter 0,400, somit folgt die obige Angabe, selbst wenn man auf den eingedrückten Boden der Flaschen besondere Rücksicht nehmen will. Der Gesamtwiderstand stimmt ebenfalls mit einer Batterie gewöhnlicher Construction von gleicher Capacität überein.

Bei größerer Ladung, schon von $D = 24$ an, wächst der Widerstand in (*NL*) schnell heran und erreicht seinen vollen Werth zwischen $D = 40$ und $D = 48$, von wo ab er nicht grade mehr zunimmt, als wie es bei einer gewöhnlichen Batterie der Fall ist. Dieser Widerstand steigert sich proportional zur Quadratwurzel aus der Länge des Schließungsbogens oder proportional zur Oscillationsdauer. Zu gleicher Zeit trennt sich mit der stärkern Ladung, wo nach dem herkömmlichen Ausdruck negative Elektricität von der äußern Belegung an die Aufsenseite des Glases durch die Luft dringen kann, die durch die Ueberschläge der Lane'schen Flasche und durch die Ablenkung des Galvanometerspiegels bestimmte Capacität ¹⁾ von der Capacität, auf welche die Berechnung aus den Thermometerbeobachtungen und die Versuche mit der Nebenbatterie führen. Es richtet sich daher an die Theorie, welche als gültig bestehen soll, die unabweisbare Forderung, daß sie bei der

1) Diese erreicht aber doch nicht die Größe der Capacität, welche die auf beiden Seiten belegten Flaschen haben.

Entladung der Leydener Flasche eine vollständige Trennung zwischen dem Strom derselben zulasse, welcher die Magnetenadel ablenkt, und dem Strom, welcher die Wärme auf dem Schließungsbogen erzeugt, den Neben- und den Nebenbatteriestrom inducirt, Magnetismus im Eisen erregt oder zerstört. Auf dieselbe Forderung führten auch meine Versuche über die Stromtheilung¹⁾; denn es folgte aus ihnen, daß die Theilung über zwei Zweige, wie sie das Galvanometer und wie sie das Thermometer angiebt, nicht aus denselben Grundformeln hergeleitet werden könne, da die Drähte für beide Stromarten zum Theil einen ganz verschiedenen Widerstand darbieten.

So unbefriedigend auch bis jetzt unsere Kenntnisse von den Molecularzuständen der Körper seyn mögen, so halte ich doch dafür, daß nur die von Faraday zuerst aufgestellten Ansichten über die Ladung der Flasche eine solche Trennung zulassen. Die in die Batterie eingeführte Elektrizität bringt die Molecüle aus ihrer Gleichgewichtslage und erzeugt zugleich einen polaren Gegensatz zwischen der innern und äußern Belegung. Die Molecüle ordnen sich in (NL) zuerst nach dem Vertheilungsvermögen eines aus Glas und Luft zusammengesetzten Isolators, der gleichsam noch ein homogenes Medium bildet; später bei stärkerer Ladung²⁾, wo die Luftmolecüle allein auseinander fahren würden, schließen sie enger an die Glaswand an und erlangen dadurch die erforderliche Consistenz, um das Vertheilungsvermögen in sich zu verstärken.

Bei der Entladung jeder Batterie kehren die Molecüle durch Schwingungen in ihre Gleichgewichtslage zurück und pflanzen dieselben Schwingungen auf die Molecüle des Schließungsbogens, ebenfalls unter polarer Erregung über, wo sie den eigentlichen Batteriestrom bilden; der polare

1) Pogg. Ann. Bd. CXXXIII, S. 660.

2) Die Ladung so verstanden, wie sie durch die Lane'sche Flasche bestimmt wird.

Gegensatz aber zwischen den Belegungen wirkt als elektromotorische Kraft, welche durch den Schließungsbogen und das während der Schwingungen schwach leitende Glas¹⁾ den schwachen galvanischen Strom der Batterie erzeugt.

Während nun bei einer gewöhnlichen Batterie die Schwingungskraft und die elektromotorische Kraft proportional zur Ladung wirken, somit die beiden von ihnen ausgehenden Ströme auf die gleiche Capacität zurückführen, kann bei einer Batterie wie (*NL*), abgesehen von dem besondern Widerstand, welchen die von der Glaswand sich lösenden Molecüle erfahren, die Kraft der Molecularablenkung sich nicht vollständig auf den Schließungsbogen übertragen, da an der Trennungsfläche zwischen Luft und Glas, als zwischen ungleichen Medien, gerade wie in allen andern Fällen durch eine Art Reflexion eine Schwächung der Schwingungen eintritt. Was daher die Thermometerbeobachtungen als Capacität angeben, ist nur der Theil der vorhandenen Schwingungskraft, welcher an der Gränze der beiden ungleichen Medien nicht verloren geht²⁾. Ob auch die elektromotorische Kraft durch eine in den gestörten Schwingungen hervortretende entgegengesetzte Polarisirung verringert wird, wie die Galvanometerbeobachtungen einen solchen Verlust andeuten, oder ob dieser Verlust auf andere Weise zu erklären ist, mag unentschieden bleiben. Auf die erstere Annahme möchten der durch den Platindraht *C* geschwächte galvanische Strom und die Beobachtungen v. Oettingen's³⁾ führen, nach welchen der Rückstand einer positiv geladenen Batterie bei sehr langen Schließungsbogen auch einen negativen Ausschlag des Spiegels

1) Vielleicht genügt zum galvanischen Strom auch schon allein die Ausgleichung des polaren Gegensatzes über den Schließungsbogen. — Der zur Oscillationsdauer proportionale Widerstand der Batterien (*L*) und (*NL*) nach Seite 18 und 222 beweist die im Isolator (di-elektrischen Medium) vorhandenen Schwingungen der Molecüle.

2) Die Batterie (*NL*) war auch nach den stärksten Ladungen regelrecht entladen; ihr Residuum war nicht größer als in der Flasche *A*₁.

3) Pogg. Ann. Bd. CXV, S. 513.

gieht, denn in diesem extremen Fall könnte die Bewegung der Molecüle auch auf besondere Weise gestört seyn.

Nachtrag.

Nach der später publicirten Abhandlung von Edlund, Pogg. Ann. Bd. CXXXVI, S. 338, muß ich natürlich meine in der Anmerkung S. 216 ausgesprochene Vermuthung über die veränderte Einstellung seines Spiegels zurücknehmen. Mein Irrthum entstand aus der Annahme, daß das bereits 1863 von Riefs ¹⁾ näher beschriebene Spiegelgalvanometer allgemeiner verbreitet wäre und daß man daran wohl Abänderungen vornehmen könnte, nicht aber auf ein Instrument zurückgreifen würde, in welchem auf den Drahtwindungen befindliche Elektricität eine so bedeutende elektroskopische Wirkung auf die Stellung des Spiegels ausübt, wie sie Edlund jetzt anführt. Unter solchen Umständen geben die Brücke und der zur Erde führende Draht zwar Sicherheit, daß kurze Zeit nach dem Versuche der Spiegel seine anfängliche Stellung wieder einnimmt, heben aber nicht das Bedenken, ob nicht während des Versuchs die durch die Windungen strömende Elektricität auf die Stellung des Spiegels einen elektroskopischen Einfluß ausübt, wodurch der Werth der beobachteten Zahlen doch zu sehr sinkt.

Um über mein Galvanometer Sicheres mitzutheilen, habe ich die drei von Edlund S. 342 angegebenen Prüfungsmitel angewandt. Für das erste verweise ich auf die Reihe S. 224 dieser Abhandlung, wo auch bei den stärksten Ladungen der Flasche A, die Stellung des Spiegels unverändert blieb. — Zweitens wurde der positive Conductor der Holtz'schen Maschine durch 3^m,5 isolirten Kupferdraht mit dem einen Ende des Galvanometers, der negative durch 4^m,8 Kupferdraht mit dem andern Ende verbunden; die den erstern Draht unterbrechenden Kugeln standen 10^{mm} auseinander und auf beiden Conductoren der Maschine lag die ihr beigegebene Röhrenflasche. Die beiden Rollen des Galvanometers waren durch 0^m,6 isolirten doch nicht umkleide-

1) Pogg. Ann. Bd. CXX, S. 549.

ten Kupferdraht so verbunden, dafs der Strom durch beide hinter einander in gleicher Richtung floss. Nachdem der Spiegel um 5 bis 6 Scalentheile ablenkende Strom hinreichend lange Zeit durch das Galvanometer gegangen war, kehrte beim Stillstand der Scheibe der Spiegel in seine anfängliche Stellung zurück. — Zur dritten Prüfung wurden der zum negativen Conductor führende Draht und die dem andern Draht unterbrechenden Kugeln beseitigt. Während die Scheibe rotirte, bemerkte ich durch das Fernrohr keine Schwankung des Spiegels, wohl aber konnte ich, als ich hierauf zum Galvanometer ging, aus dem die Rollen verbindenden Draht mit dem Knöchel reichliche Funken ziehen.

Auch über die völlige Uebereinstimmung unserer theoretischen Ansichten mufs ich nach der letzten Abhandlung Edlund's meine Angabe wenigstens beschränken; zunächst ist es mir nur undeutlich, wie nach den spätern Annahmen die frühern Formeln $x + y$ und $x - y$ ihre volle Gültigkeit behalten können. Doch gehört dies jetzt nicht zur Sache.

IV. *Ueber die Verbindungen des Alkohols mit Wasser; von D. Mendelejeff.*

(Schluß von S. 141.)

Correctionen beim Wägen. Die Wage, die zu meinen Untersuchungen diente, ist von Salleron in Paris verfertigt. Sie zeichnet sich bei grofser Einfachheit durch grofse Empfindlichkeit und Beständigkeit aus. Die Schalen hängen an Haken, nicht auf Prismen. Bei einer Belastung von 100 bis 200 Gr. auf jeder Schale gaben sie bei einem Uebergewicht von 0,0005 einen Ausschlag von 2 Theilungen. Bei einer Belastung unter 100 Gr. giebt 1 Mgr. Uebergewicht einen Ausschlag von 5 Theilungen; darnach war bei Wägungen meiner Apparate die Empfindlichkeit der

Wage gleich 0,1 Milligr. zu setzen. Bei wiederholten Wägungen ein und desselben Gegenstandes erhielt ich nach Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum nie größere Differenzen als 0,0002. Durch Beobachtung der Schwingungen hätte ich die Genauigkeit noch weiter treiben können, ich that es aber nicht, da bei allen andern Bestimmungen (des Volumens und der Temperaturen) Fehler zugelassen waren, die wenigstens 0,1 Mgr. entsprechen, und außerdem wiederholte Wägungen häufig um 0,1 Mgr. differiren.

Die Gewichtsstücke waren von Salleron verfertigt und sorgfältig regulirt. Sie waren aus Messing; das spec. Gewicht der Platingewichte wurde der Bequemlichkeit wegen zu 20 gesetzt. Durch Division des Gewichts durch das spec. Gewicht erhielt man den *Luftwerth der Gewichtsstücke*. Mit Berücksichtigung des spec. Gewichtes wurden von mir die Gewichtsstücke unter einander verglichen und genau regulirt oder durch Berechnung reducirt. Als ich nach drei Jahren diese Bestimmung wiederholte, erwies sich das Gewicht derselben als unverändert; dadurch überzeugte ich mich, dafs in den Gewichtsstücken keine Fehlerquelle lag.

Bei allen Gewichtsbestimmungen wurde als Gränze der Genauigkeit 0,1 Mgr. gesetzt. Das Wägen geschah nach der Methode der doppelten Wägungen, und zwar nach der Methode von Borda und nach folgender andern Methode: Auf die eine Schale *A* der Wage legt man ein bestimmtes richtiges Gewicht (z. B. 100 Gr.), das größer ist als der zu wägende Gegenstand. und bringt die Wage durch Gewichtsstücke auf der andern Schale (*B*) genau ins Gleichgewicht. Beim Wägen stellt man den Gegenstand auf die Schale *A* und legt so viele richtige Gewichtsstücke hinzu, bis dieselbe dem Gewichte (100 Gr.) auf der Schale *B* das Gleichgewicht hält. Alsdann ist das Gewicht des Gegenstandes gleich dem Gewichte *B*, weniger dem Gewichte der Gewichtsstücke auf der Schale *A*. Diese Methode bietet mehrere Vortheile vor der Borda'schen, indessen habe ich bei den Wägungen nach derselben einige Unregelmäßig-

keiten bemerkt, die mich veranlaßten sie aufzugeben, und mich der Methode von Borda zugewendet, die mehr Garantie für Genauigkeit bietet.

Bei den Wägungen wurde genau beobachtet, daß die Temperatur des Apparates von derjenigen der Wage um nicht mehr als $0,5^{\circ}$ C. differirte. Die Milligramme wurden vermittelst des Hakens (Reiters) bestimmt, die zehntel Mgr. wurde nach den Schwingungen des Zeigers vermittelst eines Fernrohrs abgelesen.

Alle Wägungen müssen auf den luftleeren Raum reducirt werden. Dazu muß man das Gewicht eines CC. Luft während der Wägung kennen. Es dienen dazu die Formeln:

$$e_1 = e \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H - \frac{1}{3}QR}{760}$$

oder

$$e_1 = e \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H}{760} - \frac{1}{3}Z,$$

wo α den Ausdehnungscoefficienten der Luft bei constantem Druck und Z das Gewicht des Wasserdampfes in einem CC. Luft bedeutet. Wenn der zu wägende Gegenstand weniger als 100 CC. beträgt, wie bei meinen Versuchen, so ist es, innerhalb einer Genauigkeit von 0,1 Mgr., genügend e mit einer Genauigkeit bis zur 6ten Decimale (inclusiv) zu kennen, H mit einer Genauigkeit eines halben Millimeters, R bis zu einem Millim., Q bis zu 0,05; α bis zur fünften Decimale, t bis zu $0,2^{\circ}$ C. und Z bis zur Genauigkeit 1 Mgr. im Liter Luft. Innerhalb dieser Grenzen sind die Constanten:

$$e = 0,001293$$

$$\alpha = 0,00366$$

R bei 15° C. = 12,7, bei 19° C. = 16,4, bei 25° C. = 23,6.

Wenn das Volum des zu wägenden Gegenstandes nicht mehr als 50 CC. beträgt, so kann man Q mit genügender Genauigkeit gleich $\frac{1}{3}$ setzen, wie es aus den Untersuchungen von Regnault hervorgeht und auch von Miller anerkannt wird. Alsdann ist $e_1 = e \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H - \frac{1}{3}R}{760}$; H findet

man aus der beobachteten Barometerhöhe H , nach der Gleichung $H = H_0 (1 - t \cdot 0,0001795)$. R ist ebenfalls von t abhängig; deshalb kann das Gewicht eines CC. Luft mit genügender Genauigkeit aus der beobachteten Temperatur und Barometerhöhe hergeleitet werden ¹⁾.

Ich schlage hiernach eine andere Methode vor, um das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft zu bestimmen, deren ich mich zuweilen bedient habe. Wenn das wahre Gewicht P eines leichten, aber grossen Körpers bekannt ist und wenn man sein Volum, d. h. das Volum der durch ihn verdrängten Luft kennt, so kann man aus dem scheinbaren Gewicht p dieses Körpers leicht e finden:

$$P = p + e_1 \left(V - \frac{p}{n} \right),$$

wo V das Volum des Körpers und n das spec. Gewicht der Gewichtsstücke bedeutet. Demnach ist

$$e_1 = \frac{P - p}{V - \frac{p}{n}}.$$

Das wahre Gewicht findet man aus mehreren Wägungen, indem man alle Correctionen (d. h. H , Q und t) berücksichtigt. Das Gewicht in der Luft p erhält man durch directes Wägen mit einer Genauigkeit von 1 Mgr., das Volum V wird nach bekannter Art bestimmt. V und $\frac{p}{n}$ können als constant betrachtet werden. Zu meinen Bestimmungen dienten mir zwei solche Körper; die gläserne zugeschmolzene Kugel und ein vergoldeter kupferner Cylinder. Das Volum der ersteren betrug 355,08 CC., das des zweiten 406,20 CC. Die wahren Gewichte betrugen 24,9649 resp. 83,8900.

Auf solche Weise wurde jedesmal nach einer der beiden Methoden das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft be-

1) Sehr bequem und mit hinreichender Genauigkeit (wenn V nicht mehr als 50 CC. beträgt) lässt sich e nach folgender Gleichung berechnen:

$$e_1 = 0,001209 - 0,0000048 (t - 10) + 0,0000016 (H - 740).$$

stimmt. Das wahre Gewicht wurde jedesmal gefunden nach der Gleichung:

$$P = p + e_1(V + V_1 - V_2),$$

wo V den Luftwerth des leeren Apparates, V_1 das Volum der Flüssigkeit beim Wägen und V_2 das Volum der Gewichtsstücke bedeutet. Um V_1 zu bestimmen, muß man das Volum des Gefäßes kennen, ferner die Temperatur bei der Beobachtung des Volumens (T) und beim Wägen (t), und den Ausdehnungscoefficienten der zu wägenden Flüssigkeit. Alle diese Größen ist es genügend annähernd zu kennen, und für letztere Gröfse nahm ich (zu meinen Bestimmungen der spec. Gewichte der Mischungen von Alkohol mit Wasser) das Mittel aus den Zahlen von Gilpin und Kopp:

Stärke des Alkohols in Gewichtsproc.	Mittlerer ungefährer Ausdehnungscoefficient K.
100	0,00106
90	0,00105
80	0,00096
70	0,00094
60	0,00089
50	0,00083
40	0,00074
30	0,00058

Bezeichnen wir diesen Coefficienten mit k und das Volum des Gefäßes während der Bestimmung des Volums der Flüssigkeit mit v (dieses v wurde jedesmal für die Bestimmung des spec. Gewichtes nach der Formel XVI bestimmt), so ist:

$$V_1 = v[1 + (t - T)k].$$

Wenn die Beobachtungstemperatur bedeutend von der beim Wägen abwich (z. B. um 20 bis 30° C.), so war V_1 bedeutend von v verschieden. Bei Vernachlässigung dieser Differenz wäre ein erheblicher Fehler in den spec. Gewichten entstanden.

Die Correction der Temperaturen, die durch das Thermometer angezeigt werden, ist eins der wichtigsten Erfordernisse bei genauen physikalischen Untersuchungen. Die Thermometer meiner Apparate wurden mit einem Normalthermometer verglichen. Mein Normalthermometer ist von Geißler verfertigt; es ist in gleiche Gradtheile getheilt; jeder Grad hat eine Länge von 3,3 Mm. und ist in Zehntel getheilt. Dasselbe wurde von mir nach der etwas abgeänderten Gay-Lussac'schen Methode nochmals calibriert. Eine Bestimmung im Jahre 1859 ergab den 0 Punkt bei $+0,08$ und den Siedepunkt bei $100,103$; die Correctionen betrugen damals bei 0° C. $-0,080$, bei 5° C. $-0,073$, bei 10° $-0,066$, bei 15° $-0,059$, bei 20° $-0,050$ etc. Im Jahre 1864 war der 0 Punkt bei $+0,500$, die Correctionen daher bei 0° C. $-0,500$, bei 5° $-0,493$, bei 10° $-0,486$ etc. Es erwies sich hieraus, daß die Correction für das Caliber nirgends $0,04^{\circ}$ C. überstieg, und daß die Hauptcorrection durch die Veränderung des Nullpunktes verursacht war.

Der Nullpunkt meines Normalthermometers stand im Jahre 1859 bei $+0,08$, stieg allmählig bis zum Jahre 1862 auf $0,5^{\circ}$, wo er bis jetzt constant geblieben ist.

Die Stellung der Thermometer wurde immer mit dem Fernrohr beobachtet, und der Faden des Fernrohrs auf $\frac{1}{2}$ der Höhe des Meniskus von dem obersten Punkte eingestellt. Man kann so die Temperatur mit einer Genauigkeit von $0,005^{\circ}$ ablesen. Die Apparate wurden immer so tief als möglich in das Bad getaucht; für die über dem Bade hervorragende Quecksilbersäule des Thermometers wurde stets eine Correction gemacht nach dem bekannten Ausdruck $T + n(T - t)$ $0,000153$, wo n die Zahl der Grade bedeutet, welche die Quecksilbersäule über dem Bade einnimmt, T die Temperatur des Thermometers, t die mittlere Temperatur der hervorragenden Quecksilbersäule und $0,000153$ den scheinbaren Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers.

Mit Hülfe dieser Correctionen und der Constanten für die Apparate wurden nun alle später angeführten spec. Ge-

wichte bestimmt. Alle Operationen dazu resumiren sich in den zwei Hauptbestimmungen: des Volumens bei der gegebenen Temperatur und des Gewichtes. Das Volum wird bestimmt aus folgenden Beobachtungen: 1) dem Stande des Meniskus in dem (oder den zwei) Röhrchen, 2) der Höhe des Meniskus, 3) der Temperatur der Flüssigkeit (und des Bades), 4) der Temperatur der Luft in der Mitte des Thermometers. Dazu kommen die vorher bestimmten Constanten des Apparates. Das wahre Gewicht wird gefunden durch folgende Operationen: 5) Tarirung des Apparates durch ein Gegengewicht, 6) Beobachtung der Temperatur beim Wägen, 7) Ersetzung des Apparates durch Gewichtstücke, 8) Bestimmung der Barometerhöhe.

Durch Division des wahren Gewichtes der Flüssigkeit durch das wahre Volum erhält man das spec. Gewicht $S = \frac{P}{V}$ derselben bei der Temperatur, bei welcher das Volum beobachtet wurde, bezogen auf Wasser bei 4° C.

Und so sind alle meine Beobachtungen corrigirt in Bezug auf die Ausdehnung des Glases, die Ungenauigkeit der Thermometer, die Veränderungen des Volumens der Flüssigkeit, die Höhe des Meniskus, die Ungenauigkeit der Waage und der Gewichte und auf den luftleeren Raum; bezogen sind sie auf Wasser bei der größten Dichte.

Ich erwähne hier noch einige Fehlerquellen beim Bestimmen des spec. Gewichtes, deren Größe ich zu bestimmen suchte. Da die in dem Röhrchen befindliche Flüssigkeit nicht ganz in das Bad getaucht ist, so hat sie eine andere Temperatur als die Hauptmenge derselben. Die hieraus entspringende Ungenauigkeit berechnet sich nach der Formel

$$x = S \frac{W}{V} (t - T) (k - \alpha)$$

W = Volum des Röhrchens, α Ausdehnungscoefficient des Gefäßes, k Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeit. Bei der allernünstigsten Bedienung (wenn die Temperaturdifferenz 20° beträgt) im Maximum zu 0,000005, durchschnittlich zu

0,000002. Ich habe auch diese äußerst geringe Correctur für jeden meiner Apparate berechnet und bei den spec. Gewichten in Anschlag gebracht.

Eine andere Fehlerquelle entspringt aus der Verdichtung der Flüssigkeit an den Wänden des Apparates und an der freien Oberfläche. Diese Verdichtung glauben einige Forscher, wie Arthur und Bedet, daraus nachweisen zu können, daß nach ihren Untersuchungen die Capillaritätserscheinungen nicht ganz dem Gesetze entsprechen. Von mir ausgeführte Untersuchungen ¹⁾ über die Capillarität haben diese Ungesetzmäßigkeit nicht ergeben. Es fragt sich, ob diese theoretisch nothwendige Verdichtung meßbar ist oder nicht. Ersteres wird unter Andern von Gustav Rose behauptet ²⁾. Bestimmungen des spec. Gewichtes in verschiedenen Apparaten konnten vielleicht diese Frage entscheiden. Je größer bei den Apparaten der Unterschied zwischen dem Volum und der innern Oberfläche beträgt, um so mehr müssen auch die spec. Gewichte verschieden seyn. Um darüber Aufschluß zu erhalten, verglich ich diejenigen meiner Bestimmungen, wo verschiedene Apparate zur Bestimmung derselben Flüssigkeit angewandt waren. Für jeden meiner Apparate wurde das Verhältniß $\frac{O}{V}$, der Oberfläche zum Volum, festgestellt; es war für den Apparat A = 2,1, für C = 3,2, für E = 1,8. Für jede zwei zusammengehörigen Bestimmungen des spec. Gewichtes wurde die Differenz bestimmt. Aus 42 solcher Bestimmungen ergab sich, daß die Verdichtung an der Oberfläche der Apparate nur äußerst gering ist und daß der Einfluß, den dieselbe auf die spec. Gewichte des Alkohols ausübt, nicht mehr als + 0,000002 betragen kann, also weit außerhalb der Beobachtung liegt.

Die nach den beschriebenen Methoden erhaltenen specifischen Gewichte enthalten Fehler, deren Größe zu bestimmen ist. Der Fehler beim Wägen beträgt im Maximum

1) Russische Zeitschrift für Chemie von Sokoloff und Engelhardt 1860.

2) Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 1, Bd. LXXV, S. 403.

nicht mehr als 0,0003 Gr., weil ich bei den vielen Wagen nie eine größere Differenz erhalten habe: der mittlere Fehler kann nicht höher als 0,0001 angenommen werden. Der Fehler beim Ablesen des Volums kann im Maximum nicht mehr als 0,2 Theilungen des Röhrchens betragen; der mittlere Fehler kann nicht mehr als 0,07 seyn, da die Zehntel der Theilungen ganz deutlich durch das Fernrohr zu erkennen sind.

Der Fehler in der Temperatur ist bei den verschiedenen Bestimmungen verschieden. In constanten Bädern, z. B. bei 0° C. und gegen 15° C., beträgt derselbe im Maximum nicht mehr als 0,02° C., im Mittel nicht mehr als 0,01°; für Temperaturen von gegen 10° und 30° C. kann derselbe kaum größer als 0,05° C. seyn.

Die Veränderung des spec. Gewichts mit der Temperatur kann man für 30 bis 60procentigen Alkohol im Mittel zu 0,00075 setzen, für 60 bis 100 Proc. (nach Gewicht) zu 0,00083. Nach diesen Gröößen berechnen sich nach Formel IX für die drei Apparate C, D, E (mit denen fast alle Bestimmungen ausgeführt wurden) die größten und die mittleren Fehler in den spec. Gewichten der Alkohole bei 0° C. und 15° C.

Apparat C.

		Fehler in den spec. Gew.	
		im Maximum	im Mittel
für Alkohol 30 —	60 Proc. Gehalt	0,000079	0,000029
„ „	60 — 100 „	0,000078	0,000028.

Apparat D.

		Fehler in den spec. Gew.	
		im Maximum	im Mittel
für Alkohol 30 —	60 Proc. Gehalt	0,000045	0,000018
„ „	60 — 100 „	0,000046	0,000018.

Apparat E.

		Fehler in den spec. Gew.	
		im Maximum	im Mittel
für Alkohol 30 —	60 Proc. Gehalt	0,000034	0,000014
„ „	60 — 100 Proc. Gehalt	0,000035	0,000014.

Ein zweites Mittel, die mittleren Fehler zu bestimmen, ist die Vergleichung der erhaltenen Resultate. Fast alle meine Bestimmungen sind zweimal mit zwei verschiedenen Apparaten gemacht worden. Mit Berücksichtigung aller Correctionen habe ich in dem spec. Gewichte *nie* einen größern Unterschied als 0,00008 erhalten; *meistens* fand die Differenz erst in der sechsten Decimale statt. Das spec. Gewicht des absoluten Alkohols ist das Mittel aus vier Bestimmungen, die nicht mehr als um 0,000018 differirten. Diese Uebereinstimmung der Resultate, so wie der Umstand, daß die beobachteten Differenzen weit innerhalb der Grenzen der *größten* berechneten Fehler liegen, kann als ein Beweis dienen für den Grad der Genauigkeit der so erhaltenen Resultate.

Dritter Theil.

Ueber den absoluten Alkohol.

Wenn man die verschiedenen Beobachtungen über den absoluten Alkohol vergleicht, so ergeben sich bedeutende Differenzen in denselben.

Lowitz erhielt durch wiederholte Destillation über geglähte Pottasche Alkohol vom spec. Gewicht 0,791 bei $\frac{16^\circ}{16^\circ}$ R., was einem spec. Gewicht von $0,7899 \frac{20^\circ}{4^\circ}$ C. entspricht ¹⁾.

Saussure erhielt durch Destillation über Chlorcalcium und Alkohol vom spec. Gewicht 0,792 bei $\frac{16^\circ}{16^\circ}$ R. = 0,7909 bei $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ C.

Die Resultate von Meissner ($0,791 \frac{20^\circ}{20^\circ}$ C. = $0,7899 \frac{20^\circ}{24^\circ}$ C.), Richter ($0,792 \frac{20^\circ}{20^\circ}$ C. = $0,7909 \frac{20^\circ}{4^\circ}$ C.) und Gay-Lussac

- 1) Alle spec. Gewichte des absoluten Alkohols habe ich auf 20° C. bezogen, wobei Wasser bei 4° C. gleich 1 gesetzt ist. Wenn das spec. Gewicht bei t° bestimmt war, so ergiebt sich dasselbe bei 20° C. nach der Formel $D + (20 - t) 0,000846$, wo 0,000846 die Veränderung des spec. Gewichtes für einen Grad Celsius bedeutet, wie es die Bestimmungen von Kopp, die fast ganz genau sind, ergeben.

($0,7940 \frac{15^\circ}{4^\circ} \text{ C.} = 0,7898 \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ C.}$) stimmen mit denen von Lowitz ziemlich überein, obgleich sie zum Entwässern nicht Pottasche, sondern Chlorcalcium und gebrannten Kalk gebrauchten.

Andere Zählen wurden von Gouvenain und Delezennes erhalten, und zwar erhielt Gouvenain ein spec. Gewicht von $0,79364$ bei $\frac{16^\circ}{10^\circ} \text{ R.} = 0,79325$ bei $\frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ C.}$, oder mit der Correction für die Luft $0,79348 \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ C.}$ und Delezennes ein spec. Gewicht von $0,79370 \frac{20^\circ}{0^\circ} = 0,79361 \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ C.}$

Gmelin bestimmte das spec. Gewicht des ihm von Munke bereiteten Alkohols zu $0,8062$ bei $\frac{0^\circ}{4^\circ} \text{ C.}$, was nach seinen Bestimmungen der Ausdehnung des absoluten Alkohols einem spec. Gewicht von $0,7893 \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ C.}$ entspricht, oder wie es nöthig zu seyn scheint, mit Anbringung der Correction für die Luft $= 0,7895 \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ C.}$

Pierre erhielt für absoluten Alkohol das spec. Gewicht zu $0,81508$ bei $\frac{0^\circ}{4^\circ} \text{ C.} = 0,79777 \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ C.}$, wenn man die von ihm gegebene Ausdehnung des Alkohols benutzt. Diese Zahl weicht von allen übrigen bedeutend ab.

Kopp bestimmte das spec. Gewicht zu $0,80950$ bei $\frac{0^\circ}{0^\circ} \text{ C.}$, entsprechend $0,79277 \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ C.}$, nach seinen Angaben über die Ausdehnung des absoluten Alkohols und mit Berücksichtigung der Correction für die Luft.

Die Untersuchungen von Fownes und Drinkwater ergeben sehr übereinstimmend $0,7938$ bei $\frac{60^\circ}{60^\circ} \text{ F.} = 0,78959 \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ C.}$ und $0,793811 \frac{60^\circ}{60^\circ} \text{ F.} = 0,78958 \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ C.}$ nach der Ausdehnung des Alkohols von Kopp.

Pouillet bestimmte übereinstimmend mit Gay-Lussac zu $0,7947$ bei $\frac{15^\circ}{15^\circ} \text{ C.} = 0,7898 \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ C.}$ Baumhauer erhielt

0,79407 und 0,79415 bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ C.; das Mittel 0,7941 entspricht nach seiner Ausdehnung 0,7899 bei $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$ C.

Wir ersehen hieraus, daß selbst die besten Bestimmungen Differenzen aufweisen, die die Lage des Maximums der Contraction bedeutend beeinflussen. Es folgte daraus die Nothwendigkeit das spec. Gewicht des absoluten Alkohols nochmals zu bestimmen.

Zu meinen Untersuchungen diente nur Kornbranntwein; es wurden davon 15 Wedro¹⁾ von 71 Proc. Gehalt in Angriff genommen. Zur Entfernung von Säuren und Aether wurde er zuerst mit Kalk und Aetznatron destillirt; die ersten 10 Wedro wurden davon aufgefangen, einige Tage mit frisch ausgeglühten Kohlen stehen gelassen und in einem Dampfbade mit einem Dephlegmator destillirt. Man erhielt 6 Wedro von einer Stärke von 90 bis 80 Gewichtsprocenten. Aus der ersten und letzten Portion des Destillats wurde getrennt absoluter Alkohol dargestellt und dasselbe spec. Gewicht erhalten; dadurch überzeugte ich mich, daß durch Kohle dem Alkohol alle höher siedenden Producte entzogen werden.

Der mit Kohle behandelte Alkohol wurde viermal mit je einem Stück gebrannten Kalk im Dampfbade destillirt. Ich nahm gebrannten Kalk, da vorläufige Versuche ergeben, daß er geglühter Pottasche und Chlorcalcium vorzuziehen ist. Von der letzten Destillation wurden getrennt acht Portionen zu je $\frac{1}{3}$ Wedro aufgefangen. In der dritten Portion zeigte das Alkoholometer von Greiner 100,3 Proc. an. Ich bestimmte nun mit meinem Apparate und mit Anwendung aller Correctionen das spec. Gewicht dieser 8 Fractionen. Es ergab sich dasselbe von 0,79240 bis 0,78985 bei $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$ C. Zu allen spätern Untersuchungen wurden die 6. 7. und 8. Portion verwandt, die das niedrigste spec. Gewicht zeigten.

1) Ein Wedro = 12,3 Liter.

Poggendorff's Annal. Bd. CXXXVIII.

Zur definitiven Entwässerung des Alkohols wurden verschiedene Mittel versucht. Zuerst muß ich jedoch auf einige Umstände aufmerksam machen, die einen bedeutenden Einfluss darauf ausüben und aus welchen sich manche Abweichungen verschiedener Beobachtungen in dem spec. Gewichte des absoluten Alkohols herleiten lassen.

Zuerst beobachtete ich, daß bei der Destillation starken Alkohols mit gebranntem Kalk die ersten Portionen ein höheres spec. Gewicht zeigen als die folgenden. Es muß dieß wohl daraus erklärt werden, daß die ersten Portionen alle Feuchtigkeit der Apparate enthalten. Auch bei Destillation von starkem Alkohol ohne Kalk in einem ganz hermetisch schließenden Apparate sind die ersten Portionen schwächer als die folgenden. Wie ich später gefunden, ist dieses schon von Semmering¹⁾ beobachtet worden. Er fand, daß bei Destillation von Alkohol, der weniger als $2\frac{1}{2}$ Proc. Wasser enthält, zuerst $97\frac{1}{2}$ Proc. Alkohol und danach immer stärkerer überdestillirt. In neuerer Zeit ist das auch für Mischungen von Alkohol mit Schwefelwasserstoff beobachtet worden; im Allgemeinen scheint es, daß bei einem gewissen Verhältnisse die ersten Portionen die höher siedende Flüssigkeit enthalten.

Es ergab sich mir daraus die Regel, daß das Destillat von absolutem Alkohol in Fractionen aufzufangen und das spec. Gewicht derselben einzeln zu bestimmen ist. Es ist nicht zu bezweifeln, daß viele Abweichungen in den Angaben über das spec. Gewicht des absoluten Alkohols daraus hervorgingen, daß man nicht die verschiedenen Fractionen unterschied, und daß man meistens die ersten Fractionen, die am wenigsten wasserfrei waren, zur Untersuchung anwandte.

Ein anderer Umstand, der das spec. Gewicht des absoluten Alkohols beeinflusst, besteht in der Absorption von Feuchtigkeit und Luft; ich bemerkte dieß, als ich zur nochmaligen Bestimmung des spec. Gewichtes von Alkohol den-

1) Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff u. Wöhler Th. I, Art. Absorption, S. 51.

selben aus meinem Apparate in einen andern überfüllte, und ein höheres Gewicht fand. Durch Schütteln eines Alkohols vom spec. Gewicht 0,78975 bei $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$ C. in einem Kolben während einer halben Stunde bei Ausschluss aller Feuchtigkeit, erhöhte sich das spec. Gewicht desselben auf 0,78997 bei $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$ C. Nach den Untersuchungen von Bunsen ¹⁾ kann man berechnen, dass 100 Volume absoluten Alkohols bei 15° C. und einer Barometerhöhe von 760^{mm} 10,1 Volume Stickstoff und 6,3 Volume Sauerstoff absorbiren. Man erkennt die Absorption von Luft in wasserfreiem Alkohol daran, dass beim Mischen desselben mit dem gleichen Volumen frisch ausgekochten Wassers sich viele Gasbläschen in der Flüssigkeit ausscheiden; wenn der Alkohol frisch ausgekocht ist, findet beim Mischen gar keine oder nur sehr geringe Gasausscheidung statt.

Von allen frühern Beobachtern hat Drinkwater allein, nach der Beschreibung der Untersuchungen zu urtheilen, den Einfluss der Feuchtigkeit der Luft berücksichtigt; die Absorption von Luft wurde von allen übersehen.

Diese beobachtete Absorption von Feuchtigkeit und Luft veranlasste bei allen weitem Untersuchungen zu folgenden Vorsichtsmaafsregeln:

Es wurde jedesmal zu den Beobachtungen eines Tages neuer absoluter Alkohol dargestellt. Die kurze Zeit bis zum Gebrauche wurde derselbe in, bis zum Halse gefüllten und mit eingeschliffenem Stöpsel verschlossenen, Kolben oder Flaschen unter einer Glocke über gebranntem Kalk aufbewahrt. Bei der geringen Oberfläche ist die Absorption von Luft in der kurzen Zeit von einigen Stunden ganz unbedeutend. Um alle Luft zu entfernen, wurde anfangs der Alkohol in dem Kolben nochmals aufgekocht. Später fand ich, dass bei geringer Kühlung, selbst bei raschem Destilliren, das Destillat keine Luft absorbirt. Von der Abwesen-

1) Bunsen, Gasometrische Methoden S. 298.

heit von Luft überzeugte ich mich immer dadurch, daß ich einen Theil des erhaltenen Alkohols mit Wasser mischte.

Alle Ueberfüllungen des Alkohols müssen sehr vorsichtig bewerkstelligt werden, bei Ausschluss aller Feuchtigkeit und Vermeidung der Bildung von Tropfen. Bei allen Ueberfüllungen, z. B. in dem Apparat zum Bestimmen der spec. Gewichte, verfuhr man folgendermaassen. Das den Alkohol enthaltende Gefäß wurde rasch mit einem doppelt durchbohrten trocknen Korkstöpsel geschlossen, in welchem sich eine Chlorcalciumröhre befand. Durch das andere Loch ging bis auf den Boden der längere Schenkel einer Heberöhre, deren kürzeres Ende in eines der Röhrchen des Apparates eingeschliffen war. Das andere Röhrchen des gehörig getrockneten Apparates war mit einem Chlorcalciumrohr verbunden. Die Hauptröhre ist so gebogen, daß der an ihm sich befindende Apparat eine horizontale Stellung hat. Zum Füllen des Apparates bläst man durch das im Korkstöpsel des Gefäßes befindliche Chlorcalciumrohr; die Flüssigkeit fließt dann durch die Heberöhre in den Apparat, der so gestellt ist, daß sich keine Tropfen bilden und die später einfließende Flüssigkeit sich unter der Oberfläche der schon darin befindlichen ergießt.

Bei der Destillation von absolutem Alkohol über Kalk muß alle Feuchtigkeit so viel als möglich ausgeschlossen werden. Der den Alkohol enthaltende Kolben wurde mit einem am obern Ende mit Paraffin getränkten Korkstöpsel geschlossen, durch welchen das obere gebogene Ende der innern Röhre eines Liebig'schen Kühlers ging. Das untere Ende derselben war ebenfalls gebogen und ging durch einen Kork in die Vorlagen. Als Vorlagen dienten Flaschen von gegen 130 CC. Inhalt, die alle zu denselben Korken paßten und so leicht gewechselt werden konnten. Um Ausgang für die Luft zu gestatten, befindet sich in dem Stöpsel noch eine Chlorcalciumröhre.

Zum Ueberdestilliren des Alkohols vom Kalk wurde der Kolben im Wasserbade erhitzt. Wie schon Drinkwater beobachtet, darf hierbei die Temperatur des Bodens nicht

mehr als 83° bis 85° C. betragen, da sonst weniger absoluter Alkohol erhalten wird.

Zur vollständigen Entwässerung von Alkohol wurden verschiedene Mittel versucht:

Geglühte *Pottasche* eignet sich anfangs zur Entwässerung sehr gut; für stärkern Alkohol dagegen als 99gradigen ist sie wenig zuverlässig. Ich konnte damit auf keine Weise ein niedrigeres specifisches Gewicht erhalten als 0,78970 bei $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ C. Dasselbe geht auch aus den Beobachtungen von Lowitz hervor.

Ebenso verhält sich *Chlorcalcium*. Das niedrigste spec. Gewicht, das ich damit erhielt, war 0,78960 bei $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ C. Dumas und Boullay¹⁾ geben an mit Chlorcalcium ein spec. Gewicht von 0,7915 bei 18° C. erhalten zu haben, was (wenn Wasser ebenfalls bei 18° C. = 1 gesetzt war) 0,7890 bei $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ C. entspricht. Doch muß bemerkt werden, daß bei ihnen alle anderen spec. Gewichte nur mit drei Decimalen angeführt sind, und es unbekannt ist, bei welcher Temperatur sie Wasser = 1 setzten.

Geglühter *Kupfervitriol* ergab als niedrigstes spec. Gewicht 0,78961 bei $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ C. Berthelot und St.-Gilles²⁾ empfehlen zur Entwässerung von Alkohol *Baryumoxyd*. Sie beobachteten, daß absoluter Alkohol durch *Baryumoxyd* gelb gefärbt wird. Ich ließ Alkohol vom spec. Gewicht 0,7896 über *Baryumoxyd* einen Tag stehen; er färbte sich orange gelb und die einzelnen Fractionen ergaben folgende spec. Gewichte:

1) Dumas et Boullay. *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XXXVI, p. 297.

2) *Annales de Chim. et de Phys.* 1862, T. 45 u. 46.

1. Fraction	0,78965	bei	$\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$	C.
2. " "	0,78953	" "	" "	"
3. " "	0,789472	" "	" "	"
4. " "	0,789460	" "	" "	"
5. " "	0,789453	" "	" "	"
6. " "	0,789458	" "	" "	"

Wenn Alkohol mit Baryumoxyd mehrere Wochen lang in Berührung bleibt, so erhält man etwas höhere spec. Gewichte. Durch Destillation mit gebranntem Kalk erhält man dieselben Resultate, man bedarf davon jedoch viel mehr als Baryumoxyd. Von letzterem genügen 200 Gr. auf 1 Liter Alkohol vom spec. Gewicht 0,790 bei $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$ C.

Ich versuchte noch zur Entwässerung *Natriumamalgam*. Dasselbe entwickelt noch aus Alkohol von 0,790 Wasserstoff, während absoluter Alkohol nicht angegriffen wird. Ich erhielt damit aus 97,5 Proc. Alkohol ein Destillat vom spec. Gewicht 0,78974 bei $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$ C. Das *Natriumamalgam* eignet sich daher um rasch sehr starken Alkohol zu erhalten. Doch geht beim Destilliren etwas Quecksilber über und das Destillat zeigt eine schwach alkalische Reaction und enthält etwas Natron.

Am geeignetsten zur Entwässerung von Alkohol erwies sich mir *gebrannter Kalk*, und zwar wirkt fester Kalk besser als magerer. Derselbe muß frisch geglüht seyn. Die Kalkstücke müssen den Kolben so weit füllen, daß sie die Oberfläche des Alkohols überragen. Um das Eintreten der vollständigen Entwässerung zu erkennen, wurde immer etwas Baryumoxyd hinzugefügt, und der Alkohol so lange damit stehen gelassen, bis er sich gelb färbte. Wenn man 99 Proc. Alkohol nimmt, so erhält man dasselbe Resultat, ob man 2 Tage oder 7 Monate ihn über Kalk stehen läßt. Wenn die Mischung nur 2 bis 3 Stunden gestanden hat, so muß man vor dem Destilliren dieselbe während einer halben Stunde auf 50° bis 60° C. erwärmen. Um sicher durch einmaliges Destilliren absoluten Alkohol zu erhalten, muß

derselbe kein höheres specifisches Gewicht haben als 0,792 bei $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$.

Ich führe hier eine Destillation an. Alkohol von 0,792 stand zwei Tage lang in einem zugekorkten Kolben, so daß der Kalk über die Oberfläche hervorragte. Die spec. Gewichte der verschiedenen Fractionen waren:

1. Fraction	0,78963	bei $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$ C. ¹⁾
2. " "	0,78946	" "
3. " "	0,789442	" "
4. " "	0,789456	" "
5. " "	0,789442	" "
6. " "	0,789472	" "

Wenn die Oberfläche des Alkohols höher steht als der Kalk, so erhält man etwas höhere spec. Gewichte. Alle meine Versuche zeigen, daß wenn bei der Destillation die Temperatur des Bades nicht mehr als 83 bis 85° C. beträgt und wenn das Destillat in 6 bis 7 Fractionen getheilt wird, die ersten zwei Fractionen ein höheres spec. Gewicht haben als die folgenden; ebenso verhält es sich mit der letzten Fraction.

Aus meinen Untersuchungen folgt hiermit, daß bei Einhaltung der beschriebenen Manipulationen und Vorsichtsmaßregeln, wenn man Alkohol nimmt, dessen spec. Gewicht nicht mehr beträgt als 0,790 bei $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$ C., und wenn man die erste, zweite und letzte Portion beseitigt, daß man dann mit Sicherheit Alkohol erhält vom spec. Gewichte:

0,78944 bis 0,78946 bei $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$ C.

Die Differenz 0,00002 befindet sich innerhalb der Gränze der Beobachtungsfehler. Man erhält somit durch Destillation über Kalk und Baryumoxyd denselben Alkohol vom spec. Gewicht 0,78945 bei $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$ C.

1) Die spec. Gewichte waren bei gegen 20° C. bestimmt und wurden dann auf 20° reducirt.

Es fragt sich, ob ein solcher Alkohol wasserfrei ist und keinen andern Bestandtheil enthält. Ich habe verschiedene Versuche gemacht um dieses festzustellen. Die Reactionen mit Baryumoxyd, Zinkaethyl, Natriumamalgam erwiesen sich wenig zuverlässig. Am empfindlichsten war die Reaction von Berthelot, das Erhitzen mit einem neutralen zusammengesetzten Aether. Bei Alkohol vom spec. Gewicht 0,790 reagirte die Flüssigkeit nach vierstündigem Erhitzen auf 150 bis 200° C. deutlich sauer; bei stärkerem Alkohol ist das Resultat undeutlich.

Als entscheidendste Beweise, dafs solcher Alkohol wasserfrei und rein ist, halte ich folgende:

Es gelingt auf keine Weise durch Kalk, bei noch so langem Erwärmen und häufigem Destilliren, einen stärkeren Alkohol zu erhalten. Ferner zeigen beim Fractioniren solchen Alkohols, wenn man die erste Portion ausnimmt, alle übrigen Fractionen dasselbe spec. Gewicht. Destillirt man dagegen Alkohol vom spec. Gewicht 0,7900 bis 0,7896, so haben die ersten Portionen ein höheres spec. Gewicht als die folgenden. Als entscheidender Beweis für die Reinheit des mit Kalk erhaltenen Alkohols diene mir die Erscheinung, dafs beim Mischen desselben mit Wasser Alkohol von denselben Eigenschaften erhalten wird, wie wenn zur Mischung weniger starker Alkohol genommen wird. Diese Probe für reinen Alkohol wurde auch von Fownes angestellt. Hierauf bezügliche Versuche werden in der Folge erwähnt werden.

Es mufs bemerkt werden, dafs der mit Kalk dargestellte absolute Alkohol einen schwachen, ätherartigen Geruch hat; durch häufiges Destilliren wird derselbe immer schwächer, was nach angestellten Versuchen jedoch das spec. Gewicht des Alkohols nicht beeinflusst.

Ich habe noch den Siedepunkt des absoluten Alkohols bestimmt. Drei Bestimmungen mit allen Correctionen für Thermometer und Barometer ergaben denselben zu 78,302 — 78,300° — 78,307° C. bei einer Genauigkeit von

0,01° C. Nach Regnault ist der Siedepunkt des absoluten Alkohols bei 78,28° C.

Zur Bestimmung der Ausdehnung des absoluten Alkohols gebrauchte ich die Methode der spec. Gewichte. Da die genauesten Bestimmungen bei 0° C. und bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden können, so habe ich meist nur bei diesen Temperaturen beobachtet. Es wurden vier Beobachtungsreihen mit Alkohol von verschiedener Darstellung mit verschiedenen Apparaten ausgeführt:

Apparat E.

- 1) Spec. Gewicht bei $\frac{0^{\circ}}{4^{\circ}}$ C. = 0,806263
 " " " $\frac{19^{\circ},37}{4^{\circ}}$ C. = 0,789979
 " " " $\frac{27^{\circ},99}{4^{\circ}}$ C. = 0,782683

Apparat D.

- 2) Spec. Gewicht bei $\frac{0^{\circ}}{4^{\circ}}$ C. = 0,806260
 " " " $\frac{9^{\circ},89}{4^{\circ}}$ C. = 0,797979
 " " " $\frac{15^{\circ},06}{4^{\circ}}$ C. = 0,793620
 " " " $\frac{20^{\circ},01}{4^{\circ}}$ C. = 0,789455

Apparat E.

- 3) Spec. Gewicht bei $\frac{0^{\circ}}{4^{\circ}}$ C. = 0,806250
 " " " $\frac{15^{\circ},18}{4^{\circ}}$ C. = 0,793521
 " " " $\frac{29^{\circ},96}{4^{\circ}}$ C. = 0,781013

Apparat D.

- 4) Spec. Gewicht bei $\frac{0^{\circ}}{4^{\circ}}$ C. = 0,806243
 " " " $\frac{10^{\circ},38}{4^{\circ}}$ C. = 0,797553
 " " " $\frac{19^{\circ},59}{4^{\circ}}$ C. = 0,789485
 " " " $\frac{30^{\circ},83}{4^{\circ}}$ C. = 0,780247

Durch Interpolation nach der Methode der kleinsten Quadrate, unter Berücksichtigung, daß in der sechsten Decimale jedenfalls Fehler enthalten sind, erhält man für das spec. Gewicht absoluten Alkohols, bezogen auf Wasser bei der größten Dichte, folgenden Ausdruck

$$d_t = 0,80625 - 0,0008340 t - 0,00000029 t^2.$$

Nach dieser Gleichung ergibt sich das spec. Gewicht des absoluten Alkohols:

bei 0°	= 0,80625
„ 5	= 0,80207
„ 10	= 0,79788
„ 15	= 0,79367
„ 20	= 0,78945
„ 25	= 0,78522
„ 30	= 0,78096.

Ich gebe hier zur Uebersicht und zum Vergleiche die Volumen des absoluten Alkohols nach anderen Beobachtern; das Volum bei 0° C. ist gleich 1 gesetzt:

	nach Gay-Lussac u. Pouillet	nach Munke	nach Kopp	nach Baumhauer	nach Mendelejeff
bei 10° C.	—	1,01044	1,01052	1,0103	1,01049
„ 15 C.	1,01472	1,01586	1,01585	1,0156	1,01585
„ 20 C.	—	1,02138	1,02128	1,0210	1,02128
„ 30 C.	1,03094	1,03271	1,03242	1,0321	1,03238.

Innerhalb der Gränze der Genauigkeit meiner Beobachtungen (0,00005) stimmen meine Data mit denen von Kopp überein. Es war dieß um so auffallender als der Alkohol von Kopp ein anderes spec. Gewicht hatte 0,79277 bei $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ C. Wie meine späteren Untersuchungen ergeben, folgt dieß daraus, daß die Veränderung der Ausdehnung bei geringem Wassergehalte sehr gering ist.

Vierter Theil

Ueber das Maximum der Contraction bei Mischungen von Alkohol und Wasser.

Wenn man die verschiedenen Untersuchungen über die Contraction vergleicht und den ihnen eigenen grössten Fehler berücksichtigt, so kommt man zu dem Schlusse, dafs das Maximum der Contraction bei Mischungen von 44 bis 49 Gewichtsprocenten Alkohol stattfindet. Darauf hin habe ich, um das Maximum der Contraction festzustellen, die Mischungen untersucht, welche 40 bis 50 Proc. absoluten Alkohols enthalten. Diese Untersuchungen bestehen in zwei Operationen: in der Bereitung der Mischungen und der Bestimmung der spec. Gewichte. Letzteres geschah nach den im zweiten Theil beschriebenen Methoden.

Zur Bereitung der Mischungen dienten mir leichte gläserne Gefäße von 100 bis 150 CC. Volum mit eingeschliffenem hohlen Glasstöpsel. Zuerst wurde der Luftwerth und das absolute Gewicht eines jeden der drei angewandten Gefäße bestimmt. Das zu den Mischungen angewandte Wasser war ganz rein und luftfrei; der absolute Alkohol wurde immer an demselben Tage bereitet und nur möglichst kurze Zeit aufbewahrt. Beim Ueberfüllen der Flüssigkeiten wurden die schon erwähnten Vorsichtsmaafsregeln beobachtet. Zuerst wurde in das Gefäß die nöthige Menge Wasser gegossen, und dann das Gefäß mit dem Wasser gewogen und die Temperatur und Barometerhöhe beobachtet; hieraus erhielt man die zur Bestimmung des wahren Gewichts des Wassers nöthigen Gröfsen. Die Wägungen und Correctionen geschahen nach der beschriebenen Weise.

Nachdem das Gefäß mit Wasser gewogen, wurde die nöthige Menge Alkohol vorsichtig hinzugegossen, so dafs der Alkohol, ohne sich zu vermischen, über dem Wasser lagerte; sodann wurde das Gefäß geschlossen und gewogen. Es geschah dies, um die Erwärmung der Mischung vor dem Wägen zu vermeiden. Bei der beschriebenen Art betrug die Erwärmung, wie ein Versuch es zeigte, nicht mehr als

0,5° C., was keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Correctionen beim Wägen ausübt. Das Volum des Wassers und des Alkohols (die man für die Correction der Wägungen kennen muss) wird aus ihrem Gewichte und der Temperatur berechnet, welche die Gefäße zeigten, aus denen sie übergefüllt wurden. Wenn hierbei, in Folge ungenauer Bestimmung der Volume, ein Fehler begangen wurde, so kann derselbe auf den Procentgehalt nur einen sehr geringen Einfluss haben, weil die ganze Correction für die Luft nicht mehr als 0,008 Gewichtsprocenten entspricht.

Da das Gewicht der Mischungen von Alkohol und Wasser nie weniger als 90 Gr. betrug, so betrug der größte Fehler im Procentgehalt (nach Gleichung VIII, Th. I) nicht mehr als 0,0045, selbst wenn man den Fehler beim Wägen des leeren Apparates = 0,0005, und den beim Wägen des Alkohols und Wassers = 0,002 setzt. Ein solcher Fehler im Procentgehalt aber entspricht bei Alkohol von 40 bis 50 Proc., einer Differenz im spec. Gewicht von nicht mehr als 0,000010. Es ist demnach in jedem Fall der Fehler im Procentgehalt sehr gering im Verhältniß zum Fehler im spec. Gewicht.

Nachdem das Gefäß mit dem Wasser und Alkohol gewogen, werden beide Flüssigkeiten vorsichtig gemischt und dabei beobachtet, ob sich Gasbläschen ausscheiden oder nicht. Im ersteren Falle wurde die Mischung verworfen, da durch Absorption von Luft das Gewicht des Alkohols ansehnlich vergrößert wird. 50 CC. Alkohol absorbiren 1 Centigramm Sauerstoff + Stickstoff, wodurch im Procentgehalt ein Fehler von 0,02 entstehen könnte. Beim Mischen wird natürlich Luft absorbirt, doch ist diese Absorption für wasserhaltigen Alkohol nur sehr gering. Nach dem Mischen der Flüssigkeiten wird das Gefäß in schmelzenden Schnee getaucht und dann die Mischung in den Apparat zur spec. Gewichtsbestimmung übergefüllt.

Die spec. Gewichte wurden bei 0°, bei gegen 10°, gegen 20° und gegen 30° C. bestimmt. Für einige Mischungen wurden die spec. Gewichte, in den Apparaten G und F,

auch bei gegen -15° C. und $+40^{\circ}$ bis 50° C. bestimmt. Da diese Bestimmungen weniger vollständig waren und mit größern Fehlern behaftet sind, so führe ich sie hier nicht an. Es ergab sich jedoch aus ihnen ebenfalls, daß das Maximum der Contraction an derselben Stelle liegt wie bei den andern Temperaturen. Um mich zu überzeugen, ob bei diesen etwas lange andauernden Operationen (fünf Bestimmungen des spec. Gewichtes) keine Veränderung im spec. Gewichte der Mischung vorgeht, bestimmte ich zweimal nachträglich zum zweiten Mal das spec. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur; es ergab sich, daß die beobachteten Differenzen nicht die Gränze der Beobachtungsfehler überschritten.

Ich führe hier die Zahlenwerthe an, die ich für die Temperaturen 0 bis 30° C. erhalten. Die spec. Gewichte sind alle auf Wasser bei der größten Dichte bezogen.

1) Mischung von 39,890 Proc. absoluten Alkohols im Apparat D

bei 0° C.	spec. Gewicht	
bei 0° C.	0,949543	
„ 9,78	„ „ 0,942900	
„ 15,20	„ „ 0,939077	
„ 25,83	„ „ 0,931258.	

2) Mischung von 40,137 Proc. absoluten Alkohols im Apparat E

bei 0° C.	spec. Gewicht	
bei 0° C.	0,949101	
„ 10,72	„ „ 0,941802	
„ 14,39	„ „ 0,939171	
„ 17,37	„ „ 0,937029	
„ 20,01	„ „ 0,935081	
„ 30,72	„ „ 0,927042.	

Dieselbe Mischung in Apparat D

bei 0° C.	spec. Gewicht	
bei 0° C.	0,949078	
„ 14,40	„ „ 0,939168	

3) Mischung von 42,003 Proc. absoluten Alkohols im Apparat E.

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,945620
„ 10,42	„ „	0,938323
„ 15,01	„ „	0,934970
„ 20,30	„ „	0,931037
„ 31,20	„ „	0,922656.

Dieselbe Mischung im Apparat F

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,945631
-----------	---------------	----------

Dieselbe Mischung im Apparat G

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,945617
„ 15,93	„ „	0,934298

4) Mischung von 43,807 Proc. absoluten Alkohols im Apparat E

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,942091
„ 10,33	„ „	0,934883
„ 15,98	„ „	0,930500
„ 30,05	„ „	0,919643.

5) Mischung von 44,992 Proc. absoluten Alkohols im Apparat E

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,939791
„ 9,78	„ „	0,932720
„ 15,17	„ „	0,928638
„ 20,30	„ „	0,924715
„ 30,02	„ „	0,917102.

Dieselbe Mischung im Apparat G

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,939781.
-----------	---------------	-----------

Dieselbe Mischung im Apparat E (wiederholt)

bei 15,23° C.	spec. Gewicht	0,928620.
---------------	---------------	-----------

6) Mischung von 45,723 Proc. absoluten Alkohols im Apparat D

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,938333
„ 10,10	„ „	0,930950
„ 15,30	„ „	0,927008
„ 21,02	„ „	0,922580
„ 29,83	„ „	0,915659.

7) Mischung von 46,170 Proc. absoluten Alkohols im
Apparat E

bei 0° C	spec. Gewicht	0,937420
„ 10,32	„ „	0,929871
„ 14,83	„ „	0,926408
„ 20,10	„ „	0,922321
„ 29,93	„ „	0,914592.

Dieselbe Mischung in demselben Apparat nach Hinzufügung von ein wenig derselben Mischung

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,937417
„ 15,10	„ „	0,926209.

Dieselbe Mischung im Apparat F

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,937435.
-----------	---------------	-----------

Dieselbe Mischung im Apparat G

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,937402.
-----------	---------------	-----------

8) Mischung von 47,9205 Proc. absoluten Alkohols im
Apparat E

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,933750
„ 11,01	„ „	0,925548
„ 15,83	„ „	0,921829
„ 19,93	„ „	0,918611
„ 30,70	„ „	0,910101.

9) Mischung von 49,504 Proc. absoluten Alkohols im
Apparat D

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,930451
„ 9,97	„ „	0,922942
„ 14,93	„ „	0,919095
„ 20,02	„ „	0,915089
„ 30,09	„ „	0,906768 ¹⁾

Dieselbe Mischung im Apparat F.

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,930437.
-----------	---------------	-----------

Dieselbe Mischung im Apparat G

bei 15,02 C.	spec. Gewicht	0,919024.
--------------	---------------	-----------

1) Diese Zahl ist unsicher, da im Journal undeutlich geschrieben.

10) Mischung von 50,275 Proc. absoluten Alkohols

bei 0° C.	spec. Gewicht	
bei 0° C.	spec. Gewicht	0,928825
» 10,12	»	0,921137
» 15,20	»	0,917189
» 20,08	»	0,913320
» 30,18	»	0,904963.

11) Mischung von 51,830 Proc. absoluten Alkohols im Apparat E

bei 0° C.	spec. Gewicht	
bei 0° C.	spec. Gewicht	0,925482
» 10,01	»	0,917830
» 14,80	»	0,914083
» 21,30	»	0,908903
» 30,69	»	0,901213.

12) Mischung von 53,935 Proc. im Apparat E

bei 0° C.	spec. Gewicht	
bei 0° C.	spec. Gewicht	0,920870
» 10,20	»	0,913008
» 14,91	»	0,909271
» 21,23	»	0,904183
» 30,00	»	0,897008.

Diefs sind die experimentellen Zahlen die meiner Untersuchung über das Maximum der Contraction zu Grunde liegen. Um dieselben vergleichbar zu machen, muß man sie auf dieselben Temperaturen reduciren, auf 0°, 10°, 15°, 20°, 30°. Da die spec. Gewichte der Mischungen von 40 bis 54 Proc. sich sehr regelmäsig mit der Temperatur verändern, und man demnach innerhalb der Gränze der Genauigkeit die zweiten Differenzen (bei gleichen Zeitintervallen) schon als constant annehmen kann, so genügt zur Interpolation die Gleichung:

$$S_t = S_0 + at + bt^2.$$

Da man nur geringe Reductionen der spec. Gewichte vorzunehmen brauchte, weil die Beobachtungstemperaturen sehr nahe waren denen, auf welche ich die spec. Gewichte reduciren wollte, so konnte die Interpolation noch vereinfacht werden. Um zugleich nach Möglichkeit bei der Berechnung alle die Gröfsen zu vermeiden, deren Fehler ver-

schieden ist von denjenigen, welchen der Versuch ergibt, so interpolirte ich nicht die spec. Gewichte selbst, sondern ihre Enddifferenzen für Intervalle von 1° C. Die gefundene Differenz wurde auf die mittlere Temperatur bezogen. Bei diesen Interpolationen habe ich auch meine Beobachtungen bei niedrigeren (-15° C.) und höheren Temperaturen (40° bis 50° C.) angeführt, welche ich ihrer Unvollständigkeit wegen auf den vorhergehenden Seiten nicht aufgeführt habe. So sind z. B. für Alkohol von 42,003 Proc. folgende Daten:

für $-15,25$ spec. Gew. 95534,2

„ 0 „ „	94562,3	(Mittel aus 3 Bestimmungen)
„ 10,42 „ „	93832,3	
„ 15,47 „ „	93463,4	(Mittel aus 2 Bestimmungen)
„ 20,30 „ „	93103,7	
„ 31,20 „ „	92265,6	
„ 38,70 „ „	91666,3	
„ 50,30 „ „	90706,2	

Hierbei, wie bei allen folgenden Berechnungen ist das spec. Gewicht des Wassers = 100000 gesetzt. Hieraus folgen folgende Enddifferenzen:

bei $-7,6$ C. ist die Enddifferenz =	64,8
„ 5,2 „ „ „	70,1
„ 13,0 „ „ „	73,0
„ 17,9 „ „ „	74,4
„ 25,9 „ „ „	76,8
„ 35,0 „ „ „	79,9
„ 44,5 „ „ „	82,8

Die Veränderung dieser Differenzen wird innerhalb der Genauigkeit der Beobachtungen durch die Gleichung einer Geraden ausgedrückt $a + bp$; deshalb begnügte ich mich bei der Interpolation mit zwei Gliedern. Diese wie auch alle folgenden Interpolationen geschahen nach der Methode der kleinsten Quadrate nach den Abänderungen von Tschetschef. *Mémoires de l'Académie Imp. des sciences de St. Pétersbourg VII. série, T. I, No. 15, 1859.*

Die Interpolation der angeführten Enddifferenzen ergab für dieselben den Ausdruck:

$$68,07 + 0,3391 t.$$

Um darnach z. B. das spec. Gewicht bei 10° C. zu bestimmen, muß man wissen, um wie viel man das spec. Gewicht für $10^{\circ},42$ C. zu vergrößern hat. Nach der gegebenen Gleichung findet man die Enddifferenz bei $10^{\circ},21$ zu 71,5; man muß demnach zu dem spec. Gewicht bei $10^{\circ},42$ C. (nämlich 93832,3) $71,5 \times 0,42 = 30,0$ hinzu addiren. Es ergibt sich darnach zu 93862,3.

Auf solche Weise wurde für alle 12 Mischungen das spec. Gewicht bei den Temperaturen 0° , 10° , 15° , 20° , 30° gefunden. Falls mehrere Bestimmungen vorlagen, so wurde das Mittel genommen mit Berücksichtigung der Genauigkeit derselben. Die Bestimmungen in den Apparaten *G* und *F* waren weniger genau, als die in den Apparaten *D* und *E*. Für jeden der Apparate wurde das Gewicht (Werth) der damit ausgeführten Bestimmungen berechnet. Es dienten dazu die (Ende des zweiten Theiles) angeführten mittleren Fehler für jeden Apparat. Wenn der Werth der Beobachtungen mit dem Apparate *E* = 10 gesetzt wird, so ist derselbe für den Apparat *C* = 2, für *D* = 6, für *G* = 3, für *F* = 3. Wenn nun das Mittel zu nehmen war, so wurde jedes Resultat mit dem Gewicht seiner Beobachtung multiplicirt und diese Summe dividirt durch die Summe der Gewichte der Beobachtungen aller Apparate, in welchen die Bestimmungen gemacht waren.

Nachdem die Tabellen für die spec. Gewichte bei den bezeichneten Temperaturen zusammengestellt waren, wurde zur Vereinfachung der Berechnung eine geringe Veränderung angebracht; die spec. Gewichte wurden von dem tausendstel auf die zehntel Theile der spec. Gewichte bezogen. Um diese Reduction zu machen, wurden für jede Temperatur die Enddifferenzen der Veränderungen in den spec. Gewichten für 1 Proc. Alkohol interpolirt, in derselben Weise wie mit den Enddifferenzen der Veränderungen der spec. Gewichte für 1° C. geschah. Da die Correction des spec.

Gewichtes, welche einer Veränderung von 0,05 Proc. entspricht, nicht 11,3 übersteigt, so wurden bei dieser Reduction, wie auch bei der ersten, keine Fehler eingeführt. Die Interpolation wurde eben deshalb mit den Enddifferenzen ausgeführt, damit die berechneten Zahlen für die spec. Gewichte denen durch den Versuch gefundenen so entsprechend als möglich wären.

Nach solchen Berechnungen wurde die folgende Tabelle zusammengestellt. Da in der sechsten Decimale schon ein großer Fehler stattfindet, so sind in derselben (mit Ausnahme der spec. Gewichte bei 0°) nur fünf Decimalen aufgeführt:

Gewichtsproc. absoluten Alkohols	Sp. Gew.	Sp. Gew.	Sp. Gew.	Sp. Gew.	Sp. Gew.
	b. 0° C. $\frac{4^{\circ}}{4^{\circ}}$	b. 10° C. $\frac{4^{\circ}}{4^{\circ}}$	b. 15° C. $\frac{4^{\circ}}{4^{\circ}}$	b. 20° C. $\frac{4^{\circ}}{4^{\circ}}$	b. 30° C. $\frac{4^{\circ}}{4^{\circ}}$
39,9	94952,5	94273	93920	93521	92808
40,1	94915,9	94237	93881	93501	92767
42,0	94562,9	93862	93498	93126	92360
43,8	94210,5	93499	93125	—	91970
45,0	93977,0	93254	92875	92493	91710
45,7	93837,0	93106	92729	92342	91558
46,2	93735,8	93004	92622	92233	91447
47,9	93380,2	92625	92253	91861	91072
49,5	93045,2	92291	91905	91511	90686
50,3	92877,1	92117	91730	91334	90512
51,8	92554,8	91790	92399	91002	90185
53,9	92094,7	91324	90928	90526	89709.

Die größten Fehler in den spec. Gewichten sind nicht bei allen Temperaturen gleich, weil die Fehler in der Temperaturbestimmung (d. h. der Werth des letzten Gliedes in der Gleichung IX) sehr verschieden sind. Bei 0° C. kann der größte Fehler in der Temperatur = 0 gesetzt werden ($a(t) = 0$). Bei gegen 15° und 20° C., wo die Bäder lange Zeit constant gehalten werden können, ist derselbe ebenfalls gering; ich schätze ihn auf nicht mehr als 0,02 C. ($a(t) = 0,02$). Bei gegen 10° C. ist derselbe = 0,04 C., bei gegen 30° C. höchstens = 0,06 C. zu setzen. Hiernach

berechnen sich nach der Formel IX (1. Theil) für die Apparate *D* und *E* die mittleren größten Fehler in den spec. Gewichten, wenn man außerdem annimmt, daß der Fehler im Volum = 0,2 Theilungen des Röhrchens des Apparates, daß die Veränderung des spec. Gewichtes der untersuchten Alkoholmischungen für 1° C. 0,00075 beträgt, und daß der größte Fehler beim Wägen = 0,0003 ist:

größter Fehler im spec. Gew. $a(S)$ bei	0° C.	= 0,000023
„	10°	= 0,000053
„	15°	= 0,000038
„	20°	= 0,000038
„	30°	= 0,000068.

Nach diesen Werthen berechnen sich ferner, nach Formel VIII, die größten Fehler in der Contraction bei verschiedenen Temperaturen, wobei noch der Fehler im spec. Gewichte des absoluten Alkohols $a(d) = 1$ und $o(p) = 0,003$ gesetzt wird.

Größter Fehler in der Contraction (für die			
Apparate <i>D</i> und <i>E</i>) bei			
		0°	= 0,0048
do.	do.	10°	= 0,0079
do.	do.	15°	= 0,0063
do.	do.	20°	= 0,0063
do.	do.	30°	= 0,0094.

Für die andern Apparate ist dieser Fehler etwas größer; da aber bei den Bestimmungen das wahrscheinlichste Mittel angenommen ist, so kann man annehmen, daß der größte mögliche Fehler derselben die angeführten Zahlen nicht viel übertrifft.

Was den mittleren größten Fehler betrifft, so kann man denselben für 0°, 15° und 20° C. = 0,004 und für 10° und 30° C. = 0,06 setzen. Daß der Fehler bei 30° am größten ist, ersieht man auch deutlich aus der Vergleichung der Contractionen bei dieser Temperatur; während die Curven, die die Contraction darstellen, sehr regelmäÙig sind, zeigt diejenige für 30° C. größere UnregelmäÙigkeiten.

Aus den oben angeführten spec. Gewichten berechnen sich nun die Contractionen nach der Formel I (I. Theil), wobei noch zu setzen ist:

$$\begin{aligned} & \text{bei } 0^{\circ} \quad \text{bei } 10^{\circ} \quad \text{bei } 15^{\circ} \quad \text{bei } 20^{\circ} \quad \text{bei } 30^{\circ} \\ \text{Spec. Gew. des} & \\ \text{Wassers} & = D \quad 99988 \quad 99975 \quad 99918 \quad 99831 \quad 99579 \\ \text{Spec. Gew. des} & \\ \text{absolut. Alkohols} & = d \quad 80625 \quad 79788 \quad 79367 \quad 78945 \quad 78096. \end{aligned}$$

Contraction für 100 Volume der resultirenden Mischung von Alkohol und Wasser.

Gewichts- proc. abso- lut. Alkoh.	Gewichts- proc. Wasser	Contract. bei 0° C.	Contract. bei 10° C.	Contract. bei 15° C.	Contract. bei 20° C.	Contract. bei 30° C.
39,9	60,1	4,0638	3,816	3,709	3,567	3,429
40,1	59,5	4,0692	3,823	3,715	3,595	3,435
42,0	58,0	4,1138	3,862	3,753	3,648	3,467
43,8	56,2	4,1330	3,886	3,773	—	3,487
45,0	55,0	4,1459	3,897	3,784	3,681	3,498
45,7	54,3	4,1495	3,896	3,788	3,684	3,503
46,2	53,8	4,1478	3,900	3,788	3,683	3,516
47,9	52,1	4,1349	3,875	3,782	3,679	3,506
49,5	50,5	4,1189	3,874	3,772	3,673	3,469
50,3	49,7	4,1092	3,854	3,763	3,664	3,472
51,8	48,2	4,0814	3,834	3,744	3,647	3,471
53,9	46,1	4,0285	3,792	3,704	3,610	3,445.

Aus dieser direct die Beobachtungen ausdrückenden Tabelle ersieht man, daß das Maximum der Contraction nahe 46 Proc. liegt. Um nun die Lage des Maximums der Contraction zu finden, muß man für jede Temperatur die Zahlen für die Contraction in Bezug auf den Procentgehalt an absoluten Alkohol interpoliren.

Für 0° C. ergibt sich, wenn man zur Vereinfachung der Rechnung $x = p - 46$ und $u = 10000$ (4,15° C.) setzt, nach der Methode von Tschebyscheff, daß vier Glieder zur Berechnung genügen, weil dann der Fehler in der Berechnung $E_3 = 17$ ist, derjenige in der Contraction also 0,0017 beträgt. Demnach wird die wahrscheinlichste Ver-

änderung der Contraction bei 0° durch die Gleichung dritten Grades ausgedrückt: ¹⁾

$$u = k_0 \psi_0(x) + k_1 \psi_1(x) + k_2 \psi_2(x) + k_3 \psi_3(x) . \text{ XIX.}$$

Der mittlere Fehler in der Berechnung nach dieser Formel (17) ist sehr klein im Verhältniß zum größten Fehler in der Beobachtung (bei $0^\circ \text{ C.} = 48$). Indem man nun für K und $\psi(x)$ die nach der Methode von Tschebyscheff gefundenen Werthe einsetzt, erhält man:

$$u = 26,5 + 5,09x + 20,921x^2 - 0,3499x^3 . \text{ XX.}$$

Hieraus erhält man, wenn man für e und u ihre Werthe einsetzt, für die Contraction von 40 bis 50 Proc. Alkohol bei 0° C. den Ausdruck:

$$C = 4,1473 - 0,00051(p - 46) - 0,002092(p - 46)^2 + 0,000035(p - 46)^3 . \text{ XXI}$$

mit einem größten Fehler in der Contraction von 0,005.

Um nun den Werth p_* zu finden, bei welchem das Maximum der Contraction stattfindet, setzt man die erste dividirte Function $= 0$, woraus sich $p_* = 45,88$ ergibt. Wenn man die Contraction durch die Gleichung

$$C = a + b(p - 46) + c(p - 46)^2 + d(p - 46)^3 . \text{ XXII}$$

ausdrückt und p_* nahe 46 ist, so ergibt eine einfache Berechnung, daß der Fehler in der Bestimmung von p_*

$\Delta(p_*) = \frac{\Delta(C)}{2c}$ ist. Da nun der größte Fehler in der Bestimmung der Contraction $\Delta(C) = 0,0048$ und $c = 0,0021$ ist, so beträgt der größte Fehler in p_* 1,14. Wenn man selbst annimmt, daß der mittlere Fehler in der Contraction nur 0,001 ist, so beträgt auch dann der Fehler in der Bestimmung von p_* nicht weniger als 0,24 Proc.; es liegt auch alsdann p_* zwischen den Gränzen 46,12 bis 45,64.

1) Das Detail der Berechnungen betreffend, muß ich hier auf die Originalarbeit und auf Tschebyscheff *Mémoires de l'Académie de St. Pétersbourg VII. série. T. I. No. 15, 1859* verweisen. Ich bemerke hier, daß die Methode von Tschebyscheff äußerst einfach und sicher ist, indem sie gestattet, bei jedem Gliede stehen zu bleiben, für welches sie sehr leicht den Fehler in der Berechnung giebt.

Die Berechnung ergab, daß der wahrscheinlichste Gehalt an absolutem Alkohol beim Maximum der Contraction 45,88 Proc. beträgt; was von der durch die Formel $C^2 H^6 O + 3 H^2 O$ ausgedrückten Mischung von 60 Proc. um 0,12 Proc. Alkohol differirt. Man kann also entsprechend den Ergebnissen der Beobachtung annehmen, daß das Maximum der Contraction bei $0^\circ C.$ einem Gehalt von 46 Gewichtsprocenten Alkohol entspricht.

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, kann man die Contraction für den Fall berechnen, wenn das Maximum derselben, nicht wie es der Versuch ergab, bei 45,88 Proc., sondern bei 46 Proc. Alkohol liegt. Unter dieser Voraussetzung, daß $p_{\infty} - 46 = 0$ ist, wird das zweite Glied der Gleichung XXII für die Contraction $= 0$, und die Gleichung für die Contraction ist dann:

$$C = a + c(p - 46)^2 + d(p - 46)^3.$$

Hieraus berechnet sich durch Interpolation nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$C = 4,146143 - 0,0020718(p - 46)^2 + 0,000022933(p - 46)^3.$$

Die Differenz zwischen den nach dieser Formel berechneten Contractionen und den durch den Versuch gefundenen übersteigt nirgends 0,004; die mittlere Differenz ist $= 0,0016$, was nicht nur geringer ist als der größte Fehler in der Bestimmung der Contraction, sondern auch den mittleren Fehler nicht erreicht. Demnach ist die Annahme, daß das Maximum der Contraction bei 46 Gewichtsprocenten Alkohol liegt, durchaus den Beobachtungen für $0^\circ C.$ entsprechend.

Berechnet man das Maximum der Contraction aus den Beobachtungen für die anderen Temperaturen, so erhält man dasselbe Resultat. Auch bei ihnen ergibt ein Vergleich der direct gefundenen Contraction mit dem nach der Voraussetzung $p_{\infty} = 46$ gefundenen, daß die Differenzen viel geringer sind als der mittlere Fehler in den Bestimmungen der Contraction.

Es blieb noch übrig alle Beobachtungen bei den verschiedenen Temperaturen zu interpoliren und eine Formel

zu finden für die Veränderung der Contraction mit dem Procentgehalt und der Temperatur, unter der Annahme, daß das Maximum der Contraction bei allen Temperaturen bei 46 Proc. liegt. Es wurde als solche die Gleichung gefunden:

$$C_t = a + c(p - 46)^2 + d(p - 46)^3 - t[a_2 + c_2(p - 46)^2 + d_2(p - 46)^3 + a_3 + b_3 t]$$

wo die Coëfficienten folgende Werthe haben:

$$a = 4,14614; \quad c = -0,002072; \quad d = +0,0000229$$

$$a_2 = 0,000357; \quad c_2 = -0,00001664; \quad d_2 = -0,000001848$$

$$a_3 = 0,026520; \quad b_3 = -0,0001826.$$

Es berechnen sich hiernach folgende Werthe der Contraction

Gewichts- Gewichts-

proc. absol.	proc.	Contract.	Contract.	Contract.	Contract.	Contract.
Alkohols	Wasser	bei 0° C.	bei 10° C.	bei 15° C.	bei 20° C.	bei 30° C.
40	60	4,0666	3,8180	3,7075	3,6060	3,4306
45	55	4,1440	3,8936	3,7821	4,6796	3,5023
46	54	4,1461	3,8956	3,7840	3,6810	3,5041
47	53	4,1441	3,8937	3,7823	3,6799	3,5027
50	50	4,1145	3,8678	3,7581	3,6575	3,4839.

Diese berechneten Zahlen stimmen mit den durch die Beobachtung gefundenen innerhalb der Gränze der Beobachtungsfehler überein. Man darf also annehmen, daß für Temperaturen von 0° bis 30° C. das Maximum der Contraction der Formel $C^2 H^6 O + 3 H^2 O$ entspricht.

Fünfter Theil.

Ueber die Veränderung der specifischen Gewichte bei Mischungen von Wasser und Alkohol.

Um die Kenntnisse über diesen Gegenstand, der sowohl in theoretischer als in praktischer Beziehung von Bedeutung ist, zu vervollständigen, habe ich noch Untersuchungen über die spec. Gewichte der Mischungen von 100 bis 50 Proc. Alkohol Gehalt angestellt. Zugleich bezweckte ich hiermit den Gehalt des Normalalkohols von Gilpin genau festzustellen, dessen Untersuchungen noch immer unter allen andern nach ihm ausgeführten in praktischer Beziehung grofse

Bedeutung haben. Dazu untersuchte ich hauptsächlich die Mischungen von 85 bis 100 Proc. Gehalt. Die Untersuchungsmethode war hierbei die nämliche, wie bei den vorhergehenden Bestimmungen; ich bemerke deshalb nur, daß ich bemüht war, Mischungen von gegen 99, 97, 95, 91, 90 87 und 85 Procent darzustellen. Die Nummerirung der Versuche ist die Fortsetzung der vorhergehenden.

* 13) Mischung von 99,038 Proc. absoluten Alkohols im Apparat D

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,809232
» 10,31	»	0,800591
» 14,93	»	0,896709
» 20,07	»	0,792370
» 29,38	»	0,784467.

14) Mischung von 97,550 Proc. absoluten Alkohols im Apparat C.

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,813788
» 14,39	»	0,801756.

Im Apparat D

bei 15,62	spec. Gewicht	0,800700
» 28,97	»	0,789362.

15) Mischung von 95,013 Proc. absoluten Alkohols im Apparat E

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,821147
» 10,37	»	0,812583
» 14,92	»	0,808650
» 20,83	»	0,803575
» 30,13	»	0,795366.

Im Apparat G

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,821139
» 15,37	»	0,808271.

16) Mischung von 94,952 Proc. absoluten Alkohols im Apparat E.

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,821323
» 15,07	»	0,808705.

Derselbe Apparat nochmals

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,821336
» 10,81	»	0,812351
» 29,18	»	0,796403.

17) Mischung von 91,023 Proc. absoluten Alkohols

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,832218
» 10,39	»	0,823611
» 15,28	»	0,819463
» 20,10	»	0,815291
» 29,87	»	0,806660.

18) Mischung von 90,075 Proc. absoluten Alkohols im Apparat C

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,834760
» 10,47	»	0,826191
» 14,99	»	0,822259
» 30,13	»	0,809001.

Im Apparat D

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,834748
» 15,39	»	0,821924
» 20,00	»	0,817943.

19) Mischung von 89,653 Proc. absoluten Alkohols im Apparat D

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,835891
» 10,10	»	0,827543
» 14,82	»	0,823530
» 20,11	»	0,818973
» 30,50	»	0,809795.

Im Apparat C

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,835879
» 14,83	»	0,823541.

20) Mischung von 87,630 Proc. absoluten Alkohols

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,841183
» 15,08	»	0,828571.

21) Mischung von 85,003 Proc. absoluten Alkohols im Apparat E

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,847883
„ 10,13	„ „	0,839558
„ 14,83	„ „	0,835577
„ 19,35	„ „	0,831705
„ 30,25	„ „	0,822086.

Um diese Daten in Beziehung auf die Procente zu interpoliren, wurden zuerst die spec. Gewichte einer jeden Mischung bei den Temperaturen 0°, 10°, 15°, 20° und 30° C. berechnet, in derselben Weise wie es früher geschah. Die Enddifferenzen verändern sich hier noch weniger als bei den Mischungen, welchen das Maximum der Contraction entspricht.

Da es zur Bestimmung des Gehalts des normalen Alkohols von Gilpin und derjenigen Alkohole, die von den verschiedenen Beobachtern für absolut gehalten wurden, nöthig war, die spec. Gewichte bei 15° C. zu kennen, so wurde die Interpolation auch für diese Temperatur ausgeführt:

Gewichts- procente Alkohols <i>p</i>	Gewichts- procente Wasser <i>q</i>	Spec. Gew. <i>S</i> bei 15° 4° C.	$\frac{S - 99918}{100 - q} + 205,51$ <i>q</i>
99,038	0,962	79665,0	1,0528
97,530	2,470	80122,8	1,0311
95,013	4,987	80858,9	0,9858
94,952	5,048	80876,5	0,9839
91,023	8,977	81970,3	0,9278
90,075	9,925	82225,3	0,9153
89,653	10,347	82338,2	0,9105
87,630	12,370	82863,9	0,8809
85,003	14,997	83543,2	0,8581

Die vierte Colonne enthält die Zahlen, welche in Beziehung auf die Größen der zweiten Colonne (*q*) interpolirt wurden. Man darf in diesem Falle die spec. Gewichte nicht direct auf den Procentgehalt an Alkohol interpoliren,

weil man sonst für das spec. Gewicht des absoluten Alkohols einen Werth erhält, der von den Fehlern, die in den Bestimmungen der Mischungen begangen wurden, abhängig ist. Da ich nun überzeugt war, daß der Fehler im spec. Gewichte des absoluten Alkohols sehr gering ist, so wollte ich in diesem spec. Gewichte keine Veränderung anbringen, welche auf weniger genauen und weniger zahlreichen Bestimmungen begründet wäre. Ich nahm also das spec. Gewicht des absoluten Alkohols als feste GröÙe an; bei 15° C. ist dasselbe = 79367. Ebenso feststehend ist das spec. Gewicht des Wassers bei 15° C. = 99918. Um nun die Werthe der spec. Gewichte (S) für $q = 0$ und für $q = 100$ der Interpolation zu entziehen, verfuhr man folgendermaassen: In der allgemeinen Gleichung für die Veränderung der spec. Gewichte vom Alkoholgehalt (p):

$$S = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots$$

mufs für $p = 0$ $S = 99918$, und für $p = 100$ $S = 79367$ seyn. Daher mufs die Gleichung folgende Form annehmen:

$$S = 99918 + p \left[\frac{79367 - 99918}{100} + (100 - p)(a + bp + cp^2 + dp^3 + \dots) \right].$$

Um nun die Coëfficienten a , b , c zu finden, mufs man für die Veränderliche p oder q die Bedeutung folgender Werthe kennen

$$\frac{S - 99918}{p} + 205,51 \quad \text{oder} \quad \frac{S - 99918}{100 - q} + 205,51 \quad \text{da } p = 100 - q.$$

Die Colonne 4 in der vorhergehenden Tabelle giebt nun die Werthe dieser Ausdrücke. Aus den durch Interpolation gefundenen Coëfficienten a , b , $c \dots$ kann man leicht die Coëfficienten A , B , $C \dots$ berechnen. Man erhält so für die spec. Gewichte der Mischungen von 100 bis 89 Proc. Alkohol bei der Temperatur 15° C. folgenden Ausdruck, wo die Veränderliche q den Wassergehalt bezeichnet

$$S = 79367 + 312,785q - 2,9600q^2 + 0,04856q^3 - 0,0002965q^4 \quad . \quad \text{XXIII.}$$

Dieser Ausdruck ist innerhalb der Gränze der Beobachtungsfehler genau.

Aus dieser Gleichung kann man nun die Zusammensetzung des Normalalkohols von Gilpin finden. Das corrigirte specifische Gewicht desselben beträgt (s. Theil I) bei 15° 4° C. 0,82494. Aus der Gleichung XXIII ergibt sich, dafs bei einem Gehalt von:

$$q = 10 \text{ oder } p = 90 \text{ das spec. Gew. bei } 15^{\circ} \text{ C., } S = 82244,4$$

$$\text{u. } q = 11 \text{ " } p = 89 \text{ " " " " " " } S = 82509,7.$$

Die Veränderung der spec. Gewichte um 1 Proc. bei 90 und 89 Proc. Alkohol findet man, wenn man in die derivirte Function der Gleichung XXII:

$$S' = 312,785 - 5,9200q + 0,14568q^2 - 0,0010967q^3. \text{ XXIV}$$

$q = 10$ und 11 setzt. Man erhält also:

für $q = 10$ oder $p = 90$ die Veränderung d. spec. Gew.
um 1 Proc. bei 15° C., $S' = 267,06$

für $q = 11$ oder $p = 89$ die Veränderung d. spec. Gew.
um 1 Proc. bei 15° C., $S' = 263,83.$

Darnach berechnet sich der Gehalt des Normalalkohols von Gilpin zu $89 + \frac{82509,7 - 82494}{263,8} = 89,0595$ Proc. absoluten Alkohols. Die Genauigkeit dieser Bestimmung ist $= 0,01$ Proc., weil der grösste Fehler in der Bestimmung der spec. Gewichte 2,6 einem Procentgehalt von 0,01 entspricht.

Aus meinen Untersuchungen geht also hervor, dafs der Normalalkohol von Gilpin 89,06 Proc. Alkohol und 10,94 Proc. Wasser enthält. Tralles bestimmte den Gehalt desselben zu 89,2 Proc. Alkohol. Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen kann nicht aus der Verschiedenheit der absoluten Alkohole allein hergeleitet werden. Der absolute Alkohol von Tralles (spec. Gewicht bei 15° 4° C. $= 79437$) enthält 99,77 Proc. meines absoluten Alkohols, folglich entsprechen den 89,2 Proc. des absoluten Alkohols

von Tralles in Wirklichkeit 88,99 Proc. absoluten Alkohols. Demnach ist die Differenz zwischen seiner Bestimmung und dem wirklichen Gehalt an absolutem Alkohol $(89,06) = 0,07$, was einer Differenz im spec. Gewicht von 18,5 entspricht. Darnach zu schließen, muß der Fehler im spec. Gewichte bei den Beobachtungen von Tralles nicht weniger als 0,0002 betragen.

Nach den Formeln XXIII und XXIV berechnet sich das spec. Gewicht des absoluten Alkohols bei 15° C. zu 79367 und dasjenige des 99 Proc. Alkohols zu 79677. Die Veränderung des spec. Gewichtes um 1° C. beträgt für 100 Proc. Alkohol 312,8, für 99 Proc. Alkohol 307,0. Darnach berechnet sich folgende Tabelle für die spec. Gewichte der Alkohole von 99 bis 100 Proc. Gehalt.

Alkoholgehalt	spec. Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ C.	spec. Gew. bei $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$ C.
99,9	0,79398	0,78976
99,8	0,79430	0,79008
99,7	0,79461	0,79039
99,6	0,79492	0,79070
99,5	0,79523	0,79101
99,4	0,79554	0,79132
99,3	0,79585	0,79163
99,2	0,79615	0,79193
99,1	0,79646	0,79224
99,0	0,79677	0,79255.

Diese Tabelle gestattet aus den spec. Gewichten sehr starker Alkohole deren Procentgehalt zu finden; dieselbe wurde bei den folgenden Bestimmungen häufig angewandt.

- 22) Mischung von 80,123 Proc. absoluten Alkohols, zu derselben war absoluter Alkohol genommen.

Apparat E.

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,860046
„ 10,41	„ „	0,851508
„ 15,44	„ „	0,847258
„ 20,27	„ „	0,843126
„ 29,37	„ „	0,835074.

Apparat D.		
bei 0° C.	spec. Gewicht	0,860050
„ 14,95	„ „	0,847653
„ 30,03	„ „	0,834513.

- 23) Mischung von 74,932 Proc. absoluten Alkohols, zu derselben wurde Alkohol genommen von 74,932 Proc. Gehalt.

Apparat D.		
bei 0° C	spec. Gewicht	0,872614
„ 11,00	„ „	0,863610
„ 15,21	„ „	0,860055
„ 20,02	„ „	0,855982
„ 29,75	„ „	0,847573.

Apparat E.		
bei 15,20 C.	spec. Gewicht	0,860052.

- 24) Zur Mischung wurde Alkohol genommen, dessen spec. Gew. bei 15°,08 C. = 0,822583 (Apparat E) und bei 15°,06 C. = 0,822590 (Apparat D) war. Er war durch einfache Destillation gereinigten Alkohols bereitet. Nach den Bestimmungen 17, 18 und 19 berechnet sich das spec. Gewicht desselben bei $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ C. zu 0,822646, was nach Formel XXIII einem Gehalt von 89,924 Proc. absoluten Alkohols entspricht. Die bereitete Mischung enthielt 77,681 Proc. dieses Alkohols, folglich 70,016 Proc. absoluten Alkohols:

Apparat E.		
bei 0° C.	spec. Gewicht	0,884156
„ 10,23	„ „	0,875904
„ 15,26	„ „	0,871740
„ 19,96	„ „	0,867801
„ 29,87	„ „	0,859332.

Apparat D		
bei 0° C.	spec. Gewicht	0,884197
„ 15,20	„ „	0,871775.

- 25) Mischung von 69,870 Proc. absoluten Alkohols. Zur Mischung war absoluter Alkohol genommen. Dieser Versuch wurde angestellt, um durch Vergleich desselben mit dem Versuch 24 zu entscheiden, ob der absolute Alkohol rein sey und keine chemische Veränderung durch Destillation über Kalk erlitten habe.

Apparat E

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,884492
„ 15,31	„ „	0,872044
„ 30,11	„ „	0,859470.

Zur Vergleichung der Bestimmungen 24 und 25 wurden dieselben interpolirt. Durch Reduction auf dieselbe Temperatur (0° und 15° C.) und auf denselben Procentgehalt (70 Proc. absoluten Alkohols) wurde gefunden:

Spec. Gew. bei 0° C.	0,884214	0,884186	+ 0,000028
„ „ „ 15°	0,871987	0,871993	— 0,000006.

Die Differenzen befinden sich innerhalb der Fehlergrößen der Beobachtungen.

- 26) Mischung von 64,903 Proc. absoluten Alkohols aus absolutem Alkohol.

Apparat D

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,896172
„ 10,16	„ „	0,887998
„ 15,07	„ „	0,883966
„ 20,00	„ „	0,879848
„ 29,81	„ „	0,871638.

Apparat E

bei 14,95° C.	spec. Gewicht	0,884069.
---------------	---------------	-----------

- 27) Mischung von 60,873 Proc. absoluten Alkohols aus demselben Alkohol wie 24.

Apparat D

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,905440
„ 15,08	„ „	0,893287.

28) Mischung von 59,732 Proc. absoluten Alkohols aus
absolutem Alkohol.

Apparat E.

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,908043
„ 9,73	„ „	0,900274
„ 14,97	„ „	0,895999
„ 20,11	„ „	0,891823
„ 30,08	„ „	0,883597.

29) Mischung von 55,187 Proc. absoluten Alkohols aus
demselben Alkohol wie 24 und 27

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,918078
„ 15,09	„ „	0,906288.

30) Mischung von 54,638 Proc. absoluten Alkohols

bei 0° C.	spec. Gewicht	0,919288
„ 10,30	„ „	0,911325
„ 15,10	„ „	0,907522
„ 20,03	„ „	0,903546
„ 29,97	„ „	0,895416.

Somit sind die Bestimmungen der spec. Gewichte von 100 bis 55 Proc. Alkohol wenigstens für Intervalle von 5 Proc. ausgeführt worden. Die Bestimmungen von 55 bis 40 Proc. sind im vierten Theil beschrieben. Es blieb noch übrig die Alkohole von 40 bis 0 Proc. zu bestimmen. Ich habe mich hierbei mit nur einzelnen Bestimmungen begnügt, da die Untersuchungen von Gilpin für dieses Intervall mit geringeren Fehlern behaftet sind, und ein Vergleich derselben mit den meinigen große Uebereinstimmung erwies. Ausserdem liegen hier noch die Untersuchungen von Drinkwater, Gay-Lussac und Baumhauer vor. Freilich differiren die Bestimmungen von Gay-Lussac und Baumhauer bedeutend, da letztere, wie schon gezeigt, wenig genau sind. Dagegen sind die Daten von Gay-Lussac und Gilpin für geringhaltige Alkohole sehr übereinstimmend. Man erhält so zum Beispiel nach Anbringung aller Correctionen (s. Theil III) für die spec. Gewichte folgende Werthe:

Für 8 Proc. Alkohol bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ C.

nach Gilpin 0,98591 (Unter der Annahme, daß sein Normalalkohol 89,06 Proc. enthält)

nach Gay-Lussac 0,98595 (Wenn sein absoluter Alkohol 99,89 Proc. enthält)

nach Drinkwater 0,98591 (sein absoluter Alkohol enthält nur 0,047 Procent Wasser).

Für 20,5 Proc. Alkohol bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ C.

nach Gilpin 0,97018

nach Gay-Lussac 0,97022.

Für 33 Proc. Alkohol bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ C.

nach Gilpin 0,95208

nach Gay-Lussac 0,95212.

Die von mir noch ausgeführten Bestimmungen stimmen so sehr mit denen von Gilpin überein, daß ich letztere als sehr nahe der Wahrheit entsprechend annehmen dürfte.

31) Mischung von 36,082 Proc. absoluten Alkohols im Apparat E

bei 14,90° C. spec. Gewicht 0,946580.

32) Mischung von 35,011 Proc. absoluten Alkohols im Apparat D

bei 0° C. spec. Gewicht 0,957825

„ 9,88 „ „ 0,951795

„ 14,69 „ „ 0,948662

„ 20,07 „ „ 0,945073

„ 29,80 „ „ 0,938253.

33) Mischung von 29,897 Proc. absoluten Alkohols im Apparat C

bei 14,93° C. spec. Gewicht 0,957233.

Im Apparat E

bei 16,27° C. spec. Gewicht 0,957023.

5 ?

34) Mischung von 24,973 Proc. absoluten Alkohols im Apparat D.

bei 15,30° C. spec. Gewicht 0,961342.

35) Mischung von 10,035 Proc. absoluten Alkohols im Apparat C

bei 15,08° C. spec. Gewicht 0,983074.

Dies sind die experimentellen Daten, die meine Beobachtungen ergeben haben. Trotz aller Versuche gelang es mir ebensowenig wie meinen Vorgängern das Gesetz für die Veränderung der spec. Gewichte mit dem Procentgehalt an Alkohol zu finden. Es blieb also nur übrig einen empirischen Ausdruck für diese Veränderung abzuleiten. Ich überzeugte mich bald, dafs, um die spec. Gewichte innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler genau auszudrücken, es einer parabolischen Gleichung von wenigstens 7^{ten} Grades bedarf. Eine solche Berechnung wäre nach den gewöhnlichen Interpolationsmethoden der kleinsten Quadrate fast unausführbar gewesen. Hier kam nun die Methode von Tschebyscheff sehr zu Statten. Dieselbe gestattet ein Glied nach dem andern zu berechnen; für jedes Glied giebt sie den Fehler der Interpolation, welcher kleiner seyn mufs als der Beobachtungsfehler. Ausserdem kann man nach dieser Methode Fehler in der Rechnung leicht entdecken, da alsdann die sehr leicht berechnete Summe der Quadrate der Fehler entweder negativ wird, oder von der wirklichen Summe der Quadrate der Fehler abweicht.

Das spec. Gewicht des Alkohols ist eine Function des Procentgehalts und der Temperatur $S = \Phi(p, t)$. Eine Interpolation zweier Veränderlichen wäre äufserst schwierig. Man sieht aber leicht, dafs man der parabolischen Gleichung folgende Form geben kann:

$$S = \Phi(p, t) = S_1 + (t - t_1) \cdot F(p, t) = a + bp + cp^2 + \dots + (t - t_1) F(p, t).$$

Man kann demnach die Interpolation zuerst für eine Veränderliche (p) bei einer bestimmten Temperatur t , aus-

führen; es wurde dazu $+15^{\circ}$ C. gewählt, weil bei dieser Temperatur die meisten und genauesten Beobachtungen vorlagen.

Um nun die beobachteten Werthe zu interpoliren, muß man sie zuerst auf dieselben Temperaturen reduciren. Es geschah das zuerst für die nahe 15° C. liegenden Beobachtungen. Wenn das spec. Gewicht S bei der Temperatur $15+t$ Grad gefunden war, so ist $S_{15} = S + t \Delta(t)$, wo $\Delta(t)$ die Veränderung des spec. Gewichtes um 1° C. bei $15 + \frac{t}{2}$ Grad bedeutet. Diese Größe wurde für die ersten 30 und die 32. Mischung aus meinen Beobachtungen, für die Mischungen 31 und 33 und die Folgenden aus den Daten von Gilpin abgeleitet. Die Interpolation geschah auf dieselbe Weise wie auf S. 259.

Nachdem die spec. Gewichte bei 15° C. gefunden waren, wurden dieselben auf den Procentgehalt interpolirt. Bei der großen Zahl der Beobachtungen wurden zur Vereinfachung der Rechnung nur diejenigen genommen, welche um 5 Proc. von einander, also nahe bei 100, 95 etc. Proc., lagen. Falls mehrere Beobachtungen vorlagen, wurde das Mittel genommen unter Berücksichtigung des Werthes derselben. Wenn das spec. Gewicht S bei einem Procentgehalt $p+r$ gegeben war, so wurde das spec. Gewicht bei dem Procent p nach dem Ausdruck gefunden $S_p = S + r \Delta(p)$. Diese Größe $\Delta(p)$, die Veränderung des spec. Gewichtes um 1 Proc., wurde durch Interpolation der Beobachtungen von gegen 25, 30 bis 100 Proc. gefunden; für die niedrigeren Procente wurden die Beobachtungen von Gilpin und Drinkwater genommen. Man erhält so folgende spec. Gewichte bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ C.

Procente absoluten Alkohols (p)	Procente Wasser q	Spec. Gew. bei 15° C. bei 4° C.	Spec. Gew. nach der Formel berechnet	XXV
100	0	79367	Nach vielen Bestimmungen	79367
95	5	80862	Mittel aus 3 Bestimmungen	80864
90	10	82246	Mittel aus 4 Bestimmungen	82244
85	15	83543	nach einer Bestimmung	83543
80	20	84792	Mittel aus 2 Bestimmungen	84790
75	25	86006	nach einer Bestimmung	86006
70	30	87199	Mittel aus 3 Bestimmungen	87201
65	35	88377	Mittel aus 2 Bestimmungen	88377
60	40	89536	Mittel aus 3 Bestimmungen	89537
55	45	90678	Mittel aus 2 Bestimmungen	90679
50	50	91796	Mittel aus 3 Bestimmungen	91796
45	55	92875	Mittel aus 4 Bestimmungen	92877
40	60	93900	Mittel aus 3 Bestimmungen	93902
35	65	94848	aus einer Bestimmung	94848
30	70	95702	aus 2 Bestimmungen	95696
25	75	96145	aus einer Bestimmung	96437
20	80	97080	nach Gilpin	97087
15	85	97682	nach Gilpin	97689
10	90	98315	Mittel nach Gilpin, Drinkwater und mir.	98313
5	95	99041	nach Drinkwater	99039
0	100	99918	nach Kopp	99918

Diese Zahlen für die spec. Gewichte müssen als das directe Resultat der Beobachtung gelten, da die an demselben angebrachten Reductionen nur sehr gering sind. Indem ich den größten Fehler der Daten Gilpin's (für geringe Procentgehalte) = 15, denjenigen von Drinkwater = 6 setzte und aus meinen Versuchen den größten Fehler einer jeden Beobachtung ableitete und dann das Mittel nahm, fand ich den mittleren größten Fehler in den angeführten Zahlen gleich 4,3. Die Interpolation wurde so weit geführt bis der mittlere Fehler der Berechnung kleiner war als der größte mittlere Fehler der Beobachtungen.

Um nun diese Zahlen für alle Werthe von p von 0 bis 100 zu interpoliren, nahm ich die spec. Gewichte von Wasser und absoluten Alkohol für feststehend an. Demnach müßte man zuerst die Werthe für den Ausdruck $S - 99918 + 20551$

$\frac{p}{100 - p}$ finden (s. S. 268). Bei der Interpolation dieser Werthe erwies sich eine große Schwierigkeit darin, daß die Fehler in derselben (bei verschiedenen p) sehr ungleich waren. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, erwies es sich am zweckmäßigsten, das spec. Gewicht bei 50 Proc. als feststehend anzunehmen und die Coordinaten auf diesen Punkt zu beziehen. Das Detail der Berechnung betreffend muß ich auf die Originalabhandlung verweisen. Man erhält so folgenden Ausdruck für die spec. Gewichte bei 15° C.

$$S_{15} = 99918 - 19020,8p + 23314,6p^2 + 171066,4p^3 \\ - 1397990,4p^4 + 3650773,6p^5 - 4509990,4p^6 + 2223312p^7 \\ + 621600p^8 - 1126144p^9 + 342528p^{10} \dots \text{XXV}$$

Die so gefundenen spec. Gewichte stimmen mit den direct gefundenen für die Intervalle von 0 bis 10 Proc. (nach Drinkwater) und von 35 bis 100 Proc. (nach meinen Bestimmungen) bis auf 0,00002 überein.

Ganz so wie für 15° C. wurden auch die spec. Gewichte für die Temperaturen 0°, 10°, 20° und 30° C. gefunden. Es wurden so folgende direct aus den Beobachtungen ab-

geleitete spec. Gewichte gefunden. Für die Procente unter 35 sind die Daten von Gilpin genommen.

Gewichts- proc. absol.	bei 0° C.	bei 10° C.	bei 20° C.	bei 30° C.
0	99988	99975	99831	99579
5	99135	99113	98945	98680
10	98493	98409	98195	97892
15	97995	97816	97527	97142
20	97566	97263	96877	96413
25	97115	96672	96185	95628
30	96540	95998	95403	94751
35	95784	95174	94514	93813
40	94939	94255	93511-?	92787
45	93977	93254	92493	91710
50	92940	92182	91400	90577
55	91848	91074	90275	89456
60	90742	89944	89129	88304
65	89595	88790	87961	87125
70	88420	87613	86781	85925
75	87245	86427	85580	84719
80	86035	85215	84366	83483
85	84789	83967	83115	82232
90	83482	82665	81801	80918
95	82119	81291	80433	79553
100	80625	79788	78945	78096

Aus diesen unmittelbar aus der Beobachtung abgeleiteten Zahlen wurde durch Interpolation aller derselben folgende Tabelle berechnet.

Procente absoluten Alkohols	Berechnete spezifische Gewichte			
	bei 0° C.	bei 10° C.	bei 20° C.	bei 30° C.
0	99988	99975	99831	99579
10	98498	98405	98193	97882
20	97579	97275	96879	96409
30	96508	95983	95396	94763
40	94944	94259	93536	92790
50	92956	92189	91398	90595
60	90735	89942	89127	88299
70	88410	87611	86782	85931
80	86021	85210	84361	83479
90	83500	82672	81807	80911
100	80625	79788	78945	78096

V. Ueber die Gültigkeit der Ohm'schen Gesetze für Elektrolyte und eine numerische Bestimmung des Leitungswiderstandes der verdünnten Schwefelsäure durch alternirende Ströme;
von F. Kohlrausch und W. A. Nippoldt.

Im ersten Theile der vorliegenden Arbeit wird eine Methode besprochen, durch welche sich der elektrische Leitungswiderstand aller Flüssigkeiten mit derselben Leichtigkeit und in ebenso directer Weise bestimmen läßt, wie derjenige der metallischen Leiter, indem der Einfluß der Polarisation ausgeschlossen ist. Sodann wird eine, theilweise mittelst dieser Methode, theilweise durch die Anwendung von Thermoströmen angestellte Prüfung der Ohm'schen Gesetze für Elektrolyte mitgetheilt werden, aus welcher die Gültigkeit dieser Gesetze bis zu den schwächsten noch meßbaren elektromotorischen Kräften zu folgen scheint. Endlich wird der Leitungswiderstand der verdünnten Schwefelsäure in zehn verschiedenen Concentrationsgraden auf den Widerstand des Quecksilbers zurückgeführt.

Es ist hinreichend bekannt, daß, wenn zersetzbare Leiter sich in einem galvanischen Schließungskreise befinden, für feine galvanometrische Bestimmungen ein meistens unübersteigliches, fast immer aber nur künstlich zu überwindendes Hinderniß durch die Ausscheidung der Zersetzungsproducte an den Elektroden entsteht. Trotz einer umfangreichen Literatur über das Verhalten der Elektrolyte gegen den Strom ist daher ein großer Theil der sich hier darbietenden Aufgaben von theoretischer oder praktischer Bedeutung unerledigt geblieben. Insbesondere liegen feine Bestimmungen des Leitungswiderstandes der Flüssigkeiten in äußerst geringer Anzahl vor, obwohl sich aus der Natur des flüssigen Körpers vorhersagen läßt, daß diese Constante für ihn eine weit größere Bedeutung hat, als für den festen

Körper, bei welchem sie von Structurverhältnissen in nicht zu definirender Weise beeinflusst wird.

Der einzige zersetzbare Leiter, dessen Widerstand bis jetzt in erschöpfender Weise untersucht worden ist (Beetz, diese Ann. Bd. 117, S. 1 ff.), ist die Lösung des schwefelsauren Zinks, die einzige bekanntlich, in welcher man die Polarisation vermeiden kann. Unter den Versuchen, Widerstandsbestimmungen mit Ausschluss der Polarisation auf andere Flüssigkeiten auszudehnen, ist zuerst die ebenfalls von Beetz herrührende elegante Methode zu nennen, welche einen Schließungskreis aus nur flüssigen Leitern bildet. (Ebd. S. 25.) Leider scheiterte die Ausführung des Gedankens in den beiden von Beetz versuchten Formen an der Kleinheit der erreichbaren Wirkung.

In der jüngsten Zeit ist ein anderes, mit Erfolg angewandtes, Verfahren beschrieben worden. (Monatsber. der Berl. Akad. Juli 1868.) Paalzow hat durch Vermittelung von Zinklösung und Zinkelektroden die Polarisation auf einen so kleinen Betrag reducirt, dass seine für einige Schwefelsäure-, Salzsäure- und Bittersalz Lösungen gefundenen Zahlen wohl als die ersten genauen Widerstandsbestimmungen solcher Flüssigkeiten bezeichnet werden müssen, welche an Metallelektroden Gasausscheidung ergeben. Für uns werden einige der von Paalzow gefundenen Zahlen zur Vergleichung der Resultate von Werth seyn; wobei die Uebereinstimmung einen Beweis für das oben Gesagte liefern wird, dass nämlich ein grosser Theil der bei festen Körpern auftretenden Hindernisse gegen die genaue Definition ihres specifischen Leitungsvermögens bei Flüssigkeiten nicht auftritt.

Ausser den beiden genannten Methoden, die Polarisation auszuschliessen, bietet sich leicht eine dritte dar, nämlich die Anwendung sehr kurz dauernder Ströme. Denn wenn die Polarisation, wie die Physiker jetzt anzunehmen geneigt sind, nur in einer durch die Bestandtheile des Elektrolyten erzeugten elektromotorischen Kraft besteht, so muss sie als ein Erzeugniss der durchgegangenen Elektricitätsmenge zu

ihrem Entstehen Zeit erfordern, indem sie im Augenblick der Stromschliessung mit Null beginnt. Hieraus folgt ohne Weiteres die Möglichkeit, durch sehr kurze Dauer der Schliessung die Wirkungen der Polarisation beliebig zu verringern.

Momentane Ströme von constantem Integralwerth an elektromotorischer Kraft werden am Vortheilhaftesten durch Magnetinduction erzeugt. Es wurde daher der Versuch gemacht, den von Weber zur Widerstandsbestimmung fester Körper angewandten Inductor zur Untersuchung der Schwefelsäure zu benutzen, allein ohne Erfolg, da die nach dem Durchgang des Inductionsstosses von den polarisirten Elektroden erzeugten Ströme bedeutende Störungen hervorriefen. Man hätte diesem Uebelstande wahrscheinlich durch besondere mechanische Vorrichtungen abhelfen können, aber es bietet sich ein einfacheres Mittel.

1. Die Anwendung alternirender Ströme zur Untersuchung zersetzbarer Leiter auf ihre galvanischen Eigenschaften.

Man vermeidet nämlich diese Nachwirkung der Polarisation vollständig, wenn man immer paarweise gleiche Inductionsstöße in abwechselnder Richtung anwendet. Denn zwei entgegengesetzte Ströme von gleichem Integralwerth scheiden an jeder der Elektroden die beiden Bestandtheile des Elektrolyten in chemisch äquivalenten Mengen aus. Nimmt man an, daß dieselben sich sofort wieder zu der ursprünglichen chemischen Verbindung vereinigen, so ist jede Elektrode nach dem Durchgange der beiden Ströme wieder im Anfangszustande; wobei natürlich vorausgesetzt wird, die Stärke des einzelnen Stosses bleibe unterhalb der Gränze, bei welcher eine Entbindung von Gasbläschen eintritt, und ferner, die Aufeinanderfolge geschehe so rasch, daß nicht in der Zwischenzeit eine merkliche Menge des ausgeschiedenen Bestandtheiles durch Diffusion verschwinde. Sollte nun auch die Widervereinigung nicht momentan erfolgen, so weiß man doch aus den Versuchen von De la Rive und von Poggendorff, daß sie in kurzer

Zeit geschieht, indem bei hinreichend raschem Wechsel kräftiger Ströme die Gasentwicklung aufhörte. Man sieht aber sogleich, daß die Polarisation an beiden Elektroden gleich ist, wenn diese sich in symmetrischen Verhältnissen befinden, insbesondere also gleiche GröÙe haben, so daß sie keinen Strom hervorbringen kann.

Es kommt folglich nur auf ein praktisches Mittel an, absolut gleiche entgegengesetzte Ströme von so kurzer Dauer und so rascher Aufeinanderfolge herzustellen, daß die Polarisation während eines Stosses ohne Einfluß ist. Offenbar entsprechen die durch einen rotirenden Magnet inducirten Ströme diesen Anforderungen am vollständigsten. Indem man die alternirenden Ströme längere Zeit fortsetzt, erhält man in der Ablenkung eines eingeschalteten Weber'schen Bifilardynamometers (bei welchem der Ausschlag von der Richtung des Stromes unabhängig ist) ein Mittel, ihre Intensität zu messen.

Die oben geforderte Symmetrie der Elektroden braucht übrigens nur näherungsweise hergestellt zu seyn. Denn sollte die längere Fortsetzung der alternirenden Ströme eine unsymmetrische Beschaffenheit der Elektroden zur Folge haben (oder sollten auch die letzteren von vornherein nicht polarisationsfrei seyn), so würde hierdurch der eine Stofs in demselben Maafse verstärkt werden, in welchem der entgegengesetzte abgeschwächt wird. Vorausgesetzt, daß die elektromotorische Kraft der Polarisation ein kleiner Bruchtheil der inducirten Kraft ist, muß die galvanometrische Totalwirkung dieselbe bleiben.

Endlich sieht man leicht ein, daß die etwa vorhandenen störenden Wirkungen durch ein einfaches Mittel auf eine beliebig kleine GröÙe reducirt werden können, nämlich durch die *Vergrößerung der Elektroden*; denn die Polarisation muß in unseren Verhältnissen ungefähr der Dichtigkeit des Stromes an den Elektroden proportional seyn. Auf *constante* Ströme mit erheblicher Polarisation angewandt, würde dieses Mittel ganz verfehlt seyn, indem man bei ihnen erfahrungsgemäß nur dadurch leidlich ein-

fache Verhältnisse erreicht, daß man die Polarisation auf ihr Maximum bringt.

Die frühere Literatur über das Verhalten der Elektrolyte gegen Inductionsströme, einzelne oder alternirende, fällt in die Zeit der Frage über Polarisation und Uebergangswiderstand. De la Rive sprach allerdings aus, daß gegen alternirende magnet-elektrische Ströme die Flüssigkeiten sich einfacher verhalten würden, als gegen die constanten Ströme der Hydroketten, und stellte darüber eine Reihe von Versuchen mit der Saxton'schen Maschine an. Allein seine Ansicht fand auf keiner Seite Beifall; den Resultaten, welche freilich wegen des unvollkommenen Messungsmittels den Anspruch auf Genauigkeit nicht erheben konnten, wurde widersprochen, indem andere Beobachter zu abweichenden Resultaten kamen. So wies Lenz nach, daß *einzelne* Inductionsströme in zersetzbaren Leitern eine analoge Schwächung erfuhren, wie die constanten Ströme. Poggendorff fand ein ähnliches Resultat für die alternirenden Ströme der Saxton'schen Maschine. Vorsselman de Heer suchte dieses Verhalten als nothwendig abzuleiten¹⁾.

Es ist zu beachten, daß die jetzigen reineren Vorstellungen über die Polarisation der Elektroden erst die Frucht der erwähnten und einer Reihe von folgenden Arbeiten gewesen sind; anderenfalls würde man schon damals die Verhältnisse, unter denen der Einfluss der Polarisation durch alternirende Ströme in der That immer zu vermeiden ist, erkannt haben. Eine Anwendung davon auf genaue und bequeme Widerstandsbestimmung von Flüssigkeiten zu machen, wäre freilich dennoch damals nicht möglich gewesen, indem es an einem feinen, auch auf schwache Ströme anwendbaren Messungsmittel fehlte.

1) De la Rive, diese Ann. Bd. 45, S. 176; Bd. 54, S. 244. — Lenz, Ebd. Bd. 48, S. 395. — Poggendorff, Ebd. Bd. 52, S. 504. — Vorsselman de Heer, Ebd. Bd. 53, S. 40.

2. Apparate und Beobachtungsmethode.

Zur Hervorbringung alternirender Ströme wurde einer der Inductoren benutzt, welche zu den Versuchen von Weber und R. Kohlrausch über elektrische Schwingungen¹⁾ hergestellt worden waren. Er besteht aus einem Magnet, welcher in der Gestalt einer Stahlscheibe von etwa 40^{mm} Durchmesser an der Axe einer Sirene befestigt ist und innerhalb eines Multipliers in Rotation versetzt wird. Die Bewegung der Sirene geschieht in gewöhnlicher Weise durch ein Gebläse. Zur Bestimmung der Umdrehungszahl in der Secunde und um die Drehungsgeschwindigkeit constant zu erhalten, wird der von der Sirene gegebene Ton mittels eines Satzes von Orgelpfeifen geprüft, welche mit dem Gebläse in Verbindung gesetzt werden können.

Ueber den Inductor ist zu bemerken, daß der Multiplier aus zwei neben einander stehenden je 30^{mm} breiten Theilen besteht. Der Raum, welcher zwischen den Drahtwindungen beider Hälften freigelassen war, um der Axe der Sirene Spielraum zu geben, beträgt 15^{mm}. Die nahezu rechteckigen Windungen haben im Mittel einen horizontalen Durchmesser von 75^{mm}, einen verticalen von 27^{mm}. Der Widerstand der bei den Versuchen neben einander eingeschalteten Drähte der beiden Hälften ist gleich 30,0 Quecksilbereinheiten.

Zur Beobachtung der Inductionsströme diente ein sehr empfindliches Weber'sches *Bifilardynamometer*, dessen anderthalb Meter lange Aufhängungsdrähte an einem Balken der Zimmerdecke befestigt waren. Der Abstand der Millimeterscale von dem Spiegel der Bifilarrolle betrug etwa 3 Meter.

In den Leitungskreis waren zwei Commutatoren eingeschaltet, welche neben dem Beobachtungsfernrohre standen. Der eine diente zum abwechselnden Einschalten der Flüssigkeit und des Rheostaten. Der andere erlaubte, die Stromrichtung in der Bifilarrolle allein umzukehren, also den Ausschlag nach größeren oder kleineren Zahlen zu lenken.

1) W. Weber, Abh. d. K. Sachs. Ges. d. Wiss. Bd. 6, S. 699.

Sein vorzüglicher Zweck war, die Schwingungen rasch beruhigen zu können. Außerdem wurde er bei schwachen Ausschlägen benutzt, um deren Beobachtung durch Verdoppelung zu verfeinern, zum Beispiel zur Prüfung der Flüssigkeit auf eine etwaige constante Polarisation der Elektroden. (Es mag hier bemerkt werden, daß eine solche niemals beobachtet werden konnte.)

Ein einzelner Beobachter konnte die Fernrohrbeobachtungen und das Umschalten ausführen und zugleich das Gebläse in Gang erhalten, wenn letzteres mit voller Kraft in Thätigkeit gesetzt wurde. War, um die Umdrehung der Sirene bei kleinerer Rotationsgeschwindigkeit zu erhalten, eine concentrirte Aufmerksamkeit nothwendig, so wurden Ablesung und Umschaltung von einem Zweiten ausgeführt.

Da die ablenkende Wirkung des Stromes auf das Dynamometer dem Quadrate seiner Intensität proportional ist, so würde für die wirkliche Messung der Intensität eines Stromes von periodischer Stärke eine genaue Kenntniß seiner Vertheilung auf die einzelnen Zeiten nothwendig seyn. Hierzu wäre vorauszusetzen die Kenntniß erstens der von dem Magnete in jedem Theile seiner Bahn ausgeübten elektromotorischen Kraft, und zweitens der Inductionswirkungen, welche aus der wechselnden Stromstärke in den Solenoiden entspringen; zwei Forderungen, denen nicht mit der nothwendigen Genauigkeit genügt werden kann.

Daher mußte von den Widerstandsbestimmungen, welche sich auf Strommessung gründen, Abstand genommen werden. Es bleiben also Differentialmultiplikator, Wheatstone'sche Combination und directe Vergleichung durch Substitution. Die ersteren beiden Methoden scheinen aber ein eigenthümliches Hinderniß darin zu finden, daß der Ausschlag des Dynamometers dem Quadrate der Stromstärke proportional ist. Daraus folgt nämlich, daß in der Nähe des Nullpunktes die Aenderung des Ausschlages mit zunehmendem Strome äußerst gering, und zweitens, daß die Richtung des Ausschlages von der Stromrichtung unabhängig ist. Die Anwendung der Nullmethoden würde daher höchst complicirt

und voraussichtlich ungenau ausfallen ¹⁾. Daher ist die einfache Substitution gewählt worden, wonach der Widerstand der Flüssigkeitssäule gleich demjenigen des Rheostaten ist, mit welchem sie in der Leitung vertauscht werden muß, um denselben Ausschlag des Bifilar zu geben.

Da die Widerstände auf das Quecksilber reducirt werden sollten, so wäre die Anwendung einer zur Disposition stehenden Siemens'schen Scale von 1 bis 10000 Einheiten zu den Beobachtungen sehr bequem gewesen. Leider ist diese Anwendung unthunlich wegen der Inductionswirkungen der alternirenden Ströme in den Drahtrollen ²⁾. Daher wurde direct zu den Beobachtungen ein durch Hinzufügung einer Anzahl größerer Widerstände hinreichend erweiterter Dubois'scher Rheochord benutzt, dessen Angaben schliesslich mit Hülfe der Siemens'schen Scala auf das Quecksilber reducirt worden sind. Sämmtliche in diesem Aufsätze vorkommende Zahlen bedeuten Quecksilbereinheiten.

Schliesslich ist noch über die Ausführung der Beobachtungen selbst eine allgemeine Bemerkung vorausszuschicken.

Da es an einem Regulator für die Umdrehung der Sirene fehlte, mußte die letztere durch Nachhelfen an dem Gebläse aus freier Hand constant erhalten werden, wobei kleinere Schwankungen sich bei längerer Dauer der Beobachtung nicht vermeiden lassen. Die hierdurch entstehende Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft mußte durch die Beobachtungsmethode eliminirt werden.

1) Es ist dabei übersehen worden, daß man den Schwierigkeiten entgeht, wenn man die beiden Rollen des Dynamometers in *verschiedene* Zweige der Leitung bringt. Dadurch werden die obigen Methoden ebenso leicht anwendbar, wie bei dem gewöhnlichen Galvanometer, was die beabsichtigte Ausdehnung der Messungen auf andere Flüssigkeiten wesentlich erleichtern wird.

2) Anmerkung während des Druckes. Nach einer erst eben erhaltenen Mittheilung des Hrn. Dr. Siemens ist auch dieses Hinderniß in Wirklichkeit nicht vorhanden, denn seine Widerstandsrollen werden »bifilar« gewickelt, d. h. sie bestehen aus zwei mit einander aufgewickelten Drähten, welche der Strom in entgegengesetzter Richtung durchläuft,

Zu diesem Zwecke konnte der Umschalter, durch welchen Flüssigkeit und Rheostat mit einander vertauscht wurden, so rasch umgelegt werden, daß die Unterbrechung des Stromes keine erheblichen Schwankungen der abgelenkten Bifilarrolle hervorbrachte, deren Schwingungsdauer 10 Secunden betrug. Der Beobachter führte nun diese Umschaltung nach je zwei Schwingungen aus. Bei bekannter Dämpfung der Bifilarrolle läßt sich aus je zwei auf einander folgenden Umkehrpunkten die zugehörige Ruhelage berechnen. In unserem Falle war die Dämpfung so schwach, daß das arithmetische Mittel genommen werden konnte. Die hieraus entstehenden kleinen Abweichungen treffen beide Beobachtungen in demselben Sinne und sind ohne Einfluß auf das Resultat.

So erhielt man in Zeit-Intervallen von 20 Secunden die Einstellung des Dynamometers abwechselnd für eingeschaltete Flüssigkeit und eingeschalteten Rheostat. Die Schwankungen der Tonhöhe, welche, wie bemerkt, in der Regel langsam verlaufen, werden alsdann eliminirt, wenn man das Mittel aus zwei benachbarten Einstellungen (Flüssigkeit) mit der zwischenliegenden Einstellung (Rheostat) combinirt. In der Regel wurden bei einem Satze fünf von den ersteren und vier von den letzteren Einstellungen (zusammen 18 Umkehrpunkte) beobachtet ¹⁾.

Durch zwei solche Beobachtungssätze wurde nun der Ausschlag (Flüssigkeit) mit dem Ausschlag bei zwei um eine oder einige Einheiten verschiedenen Rheostatenwiderständen verglichen und durch ein einfaches Interpolationsverfahren der Rheostatenwiderstand ermittelt, welcher dem der Flüssigkeit gleich ist.

Zur Erläuterung kann folgendes mit allen Details wiedergegebenes Beispiel dienen. Dasselbe ist absichtlich so gewählt, daß in den einzelnen Beobachtungen die von Ver-

- 1) Die Umständlichkeit dieses Verfahrens fällt weg, wenn man in Zukunft die Wheatstone'sche Combination anwendet, wodurch künftige Beobachtungen bei derselben Genauigkeit wesentlich einfacher ausfallen werden.

änderung der Tonhöhe herrührenden Schwankungen hervortreten.

In den Zahlen sind überall die Ablenkungen aus der ohne Strom stattfindenden Ruhelage in Scalentheilen gegeben, um die Abweichungen mit den Gesamtausschlägen vergleichen zu können. Für die Berechnung ist es offenbar nicht nöthig, die Ruhelage anzubringen, ja nur dieselbe zu kennen, sondern man führt die Rechnung mit den directen Scalablesungen.

Erster Satz. Widerstand im Rheostaten = 115,34 Q. E.

Elongationen des Dynamometers bei Einschaltung von				Ablenkung		Zusammengehörige Ablenkung		Unterschied
Schwefelsäure	Rheostat			Schwefelsäure	Rheostat	Schwefelsäure	Rheostat	
405,4	332,5			368,95				
		408,1	333,5		370,80	369,43	370,80	-1,37
404,5	335,5			370,00		370,00	370,95	-0,95
		406,1	336,1		371,10	369,93	371,10	-1,23
403,0	336,7			369,85		369,85	371,28	-1,43
		405,2	337,7		371,45	369,83	371,45	-1,62
401,6	338,0			369,80		369,80	371,55	-1,75
		404,6	338,7		371,65	370,15	371,65	-1,50
401,0	340,0			370,50				
				Mittel =		369,85	371,25	-1,40

Zweiter Satz. Widerstand im Rheostaten = 111,69 Q. E.

417,9	326,0			371,95				
		431,4	326,7		379,05	370,73	379,05	-8,32
413,9	325,1			369,50		369,50	378,03	-8,53
		427,0	327,0		377,00	369,48	377,00	-7,52
410,9	327,9			369,45		369,45	376,80	-7,35
		424,2	329,0		376,60	369,28	376,60	-7,32
409,0	329,2			369,10		369,10	377,00	-7,90
		422,8	332,0		377,40	369,83	377,40	-7,57
408,1	333,0			370,55				
				Mittel =		369,63	377,41	-7,78

Hieraus folgt der Widerstand der Flüssigkeit gleich

$$115,34 + \frac{115,34 - 111,69}{7,78 - 1,40} \cdot 1,40 = 116,14.$$

3. Ableitung der Gesetze für die durch den rotirenden Magnet erzeugten Ströme und ihre Wirkung auf das Bifilardynamometer.

Im vorigen Abschnitt ist auf die Schwierigkeiten hingewiesen worden, welche einer ganz strengen Berechnung der durch den rotirenden Magnet inducirten Ströme und des Ausschlages des Dynamometers entgegenstehen. Leicht ist dagegen die Rechnung unter etwas vereinfachten Voraussetzungen, welche, wie sich zeigen wird, der Wahrheit sehr nahe kommen. Die Ableitung soll ein Mittel geben, bei der Prüfung des Ohm'schen Gesetzes die elektromotorische Kraft des Inductors nach absolutem Maafse zu bestimmen.

Das Grundgesetz der Induction durch bewegte Magnete läßt sich bekanntlich so aussprechen: Wenn ein Stromleiter, welcher von dem Strome Eins durchflossen wird, auf einen Magnetpol nach irgend einer Richtung die Kraft-Componente p ausübt, so inducirt derselbe Magnetpol, wenn er mit einer Geschwindigkeit c in dieser Richtung rückwärts bewegt wird, in dem Leiter eine elektromotorische Kraft $= p \cdot c$. Dieser Satz gilt ebenfalls für den um seinen Mittelpunkt gedrehten Magnet, wenn man für p das vom Strome Eins auf ihn ausgeübte Drehungsmoment und für c die Winkelgeschwindigkeit setzt.

Man sieht aus den im vorigen Abschnitt angegebenen Dimensionen des Multiplicators, dafs die magnetische Kraft, welche ein durchgehender constanter Strom ausüben würde, in der Umgebung des Mittelpunktes, wo der rotirende Magnet sich befindet, sich sehr wenig ändert. Innerhalb des von dem Magnet eingenommenen Kreises kann man sie mit einem geringen Fehler als constant betrachten. Dann ist das von dem Strome ausgeübte Drehungsmoment proportional dem Sinus des Winkels φ , welchen die magnetische Axe mit der rechtwinklig zu den Drahtwindungen durch die Drehungsaxe des Magnets gelegten Ebene bildet. Demselben Sinus ist also auch die durch den rotirenden Magnet inducirte elektromotorische Kraft E proportional.

Die Drehungsgeschwindigkeit ist der Umdrehungszeit

umgekehrt proportional. Nennt man die letztere 2τ (τ die Dauer eines Inductionsstoßes), so hat man also

$$E = \frac{k}{\tau} \sin \varphi,$$

worin k eine Constante des Inductors, nämlich die elektromotorische Kraft bedeutet, welche bei einer Umdrehungsdauer von 2 Secunden in dem Augenblick inducirt wird, wo die magnetische Axe den Windungen parallel ist.

Rechnet man die Zeit t von dem Augenblick an, in welchem $\varphi = 0$ ist, so kann man schreiben

$$E = \frac{k}{\tau} \sin \frac{\pi}{\tau} t (1).$$

Zu der von dem bewegten Magnet inducirten muß nun noch die durch Stromänderung ausgeübte elektromotorische Kraft E' hinzugefügt werden, welche, da der Strom mehrere Solenoide zu durchlaufen hat, bei raschem Stromwechsel sehr erheblich wird. Diese Kraft steht mit der Geschwindigkeit der Stromänderung im Verhältniß, und man kann sie schreiben

$$E' = -g \frac{di}{dt},$$

wo g eine für unsere Leitung constante Zahl ist.

Nennt man den Widerstand des Leitungskreises w , so ist daher die Stromstärke i zur Zeit t

$$i = \frac{k}{w\tau} \sin \frac{\pi}{\tau} t - \frac{g}{w} \frac{di}{dt}.$$

Das Integral dieser Gleichung ist, da man das eigentlich hinzukommende Glied mit e^{-t} für jedes endliche t gleich Null annehmen muß¹⁾

$$i = \frac{k}{\sqrt{w^2\tau^2 + g^2\pi^2}} \sin \left(\frac{\pi}{\tau} t - \arctan \frac{g\pi}{w\tau} \right).$$

Verlegt man den Anfangspunkt der Zeitrechnung auf den Augenblick, in welchem die magnetische Axe des rotirenden Magnets den Winkel $\arctan \frac{g\pi}{w\tau}$ mit der auf den Windungen senkrechten Ebene bildet, so erhält man

1) Vgl. W. Weber, Abb. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. Bd. 6, S. 637.

$$i = \frac{k \sin \frac{\pi}{\tau} t}{\sqrt{w^2 \tau^2 + g^2 \pi^2}} \dots \dots \dots (2).$$

Wenn die Stöße sich nun in unmittelbarer Aufeinanderfolge so rasch wiederholen, daß die Dauer des Stosses gegen die Schwingungsdauer der Bifilarrolle (10 Secunden in unserem Falle) sehr klein ist, so erfährt die letztere eine dauernde Ablenkung, welche sich so bestimmt:

Man kann das von einem Strome im Dynamometer auf die bewegliche Rolle ausgeübte Drehungsmoment, so lange die Ablenkungen klein sind, dem Quadrate der Stromstärke proportional setzen. Das von dem Strome Eins ausgeübte Drehungsmoment sey unter dieser Bedingung = b . Das statische Drehungsmoment der Fäden sey = $-c$ für den Ablenkungswinkel = 1 Scalentheile, so ist es für einen kleinen Ablenkungswinkel von A Scalentheilen

$$= -cA.$$

Von einem constanten Strome J würde demnach die Ablenkung

$$A = \frac{b}{c} J^2 \dots \dots \dots (3).$$

hervorgebracht werden.

Der veränderliche Strom des Inductionsstosses theilt der Bifilarrolle in der Zeit dt eine Angulargeschwindigkeit mit, welche, wenn M das Trägheitsmoment der Rolle, gleich ist

$$\frac{b}{M} i^2 dt = \frac{b}{M} \frac{k^2 \sin^2 \frac{\pi}{\tau} t}{w^2 \tau^2 + g^2 \pi^2} dt.$$

Die von der statischen Directionskraft der Fäden bei einem Ablenkungswinkel von α Scalentheilen in der Zeit dt mitgetheilte Angulargeschwindigkeit ist

$$- \frac{c}{M} \alpha dt.$$

Also ist die während eines Inductionsstosses mitgetheilte Geschwindigkeit

$$\int_0^{\tau} \left(\frac{b}{M} i^2 - \frac{c}{M} \alpha \right) dt = \frac{\tau}{M} \left(\frac{b}{2} \frac{k^2}{w^2 \tau^2 + g^2 \pi^2} - c \alpha \right)$$

vorausgesetzt, daß man α während der kurzen Zeit τ als constant betrachten kann. Soll also die Rolle in Ruhe seyn, so ist

$$\frac{b}{2} \frac{k^2}{w^2 \tau^2 + g^2 \pi^2} - c \alpha = 0$$

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{b}{c} \frac{k^2}{w^2 \tau^2 + g^2 \pi^2} \quad . \quad . \quad . \quad (4).$$

4. Numerische Bestimmungen für den Inductor.

Um den Zahlenwerth für die Constanten der vorigen Formel, von denen $\frac{b}{c}$ die Empfindlichkeit des Dynamometers, k die elektromotorische Kraft des Inductors, g die Dämpfung der Ströme in den Solenoiden unserer Leitung bestimmt zu ermitteln, wurde zunächst der Strom eines Grove'schen Elementes unter Einschaltung eines bekannten grossen Widerstandes durch das Dynamometer geleitet und der Ausschlag beobachtet. Es fand sich, wenn der gesammte Widerstand der Leitung 2110 Q. E. betrug, der Ausschlag $A = 34,4$ Scalentheile. Da die elektromotorische Kraft Grove in einer Leitung vom Widerstand $= 1$ Q. E. den Strom 17,9 nach absolutem magnetischen Maasse hervorbringt¹⁾, so war in unserem Falle $J = \frac{17,9}{2110} = 0,00848$.

Hieraus ergibt sich die mit $\frac{b}{c}$ bezeichnete Empfindlichkeit des Dynamometers aus Gleichung (3) (vor. Abschnitt)

$$\frac{b}{c} = \frac{A}{J^2} = \frac{34,4}{0,00848^2} = 478000.$$

Ferner wurde der Ausschlag α des Dynamometers bei verschiedener Rotationsgeschwindigkeit des Magnetes beobachtet. Es fand sich

1) Diese Ann. Bd. 135, S. 124.

Ton der Sirene	Zahl der Um- drehungen in 1 Secunde = n	Dauer des In- ductionsstosses in Secunden = τ	Ausschlag des Dynam. in Scalenthellen = α
d	9,1	0,0550	3,0
as	12,8	0,0390	6,3
d_1	18,1	0,0275	12,5
as_1	25,7	0,0195	24,2
d_2	36,3	0,0137	46,9
as_2	51,3	0,00975	85,5
d_3	72,6	0,00689	151,1

Der Gesamtwiderstand der Leitung war hierbei = 407 Q. E.
Durch diese Beobachtungen finden sich die Constanten k
und g in der Formel

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{b}{c} \frac{k^2}{w^2 \tau^2 + g^2 \pi^2} = 239000 \frac{k^2}{407^2 \cdot \tau^2 + g^2 \pi^2}$$

$$k = 0,0824 \quad g = 0,568.$$

Die gute Uebereinstimmung der hiermit berechneten und
der beobachteten Werthe beweist, dass die im vorigen Ab-
schnitt der Rechnung zu Grunde gelegten Voraussetzungen
erlaubt waren. Man findet nämlich

α beob. 3,0 6,3 12,5 24,2 46,9 85,5 151,1

α ber. 3,2 6,4 12,6 24,5 46,8 85,7 146,7.

Wir haben also gefunden, dass die von dem gedrehten
Magnet inducirte elektromotorische Kraft, wenn τ die Dauer
der halben Umdrehung bedeutet, dargestellt wird durch

$$E = \frac{0,0824}{\tau} \sin \varphi$$

wo φ den Winkel der magnetischen Axe des gedrehten
Magnets mit der Axe des Multiplicators bedeutet. Als Ein-
heit der elektromotorischen Kraft gilt dabei diejenige, welche
in einem Schliessungskreise von 1 Q. E. Widerstand den
Strom Eins nach absolutem magnetischen Maafse erzeugt
(nach welcher Einheit die elektromotorische Kraft Grove
= 17,9 ist.)

Es ist demnach das Maximum der Kraft, in dem Augen-
blicke, wo die magnetische Axe den Windungen parallel ist,

$$\frac{0,0824}{\tau}$$

wofür, wenn n die Anzahl der Umdrehungen in 1 Secunde bezeichnet, gesetzt werden kann

$$0,165 \cdot n \text{ oder auch } \frac{n}{109} \times \text{Grove.}$$

Die mittlere elektromotorische Kraft ist demnach (ohne Rücksicht auf das Vorzeichen)

$$\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} E dt = \frac{2}{\pi} \frac{0,0824}{\tau} = \frac{0,0524}{\tau}$$

wofür man setzen kann

$$0,1049 \cdot n \text{ oder auch } \frac{n}{171} \times \text{Grove.}$$

Bei der größten Geschwindigkeit des Magnets von 73 Umdrehungen in der Secunde ist also die mittlere elektromotorische Kraft $= \frac{3}{7}$ von der eines Grove'schen oder $\frac{3}{4}$ von der eines Daniell'schen Elementes.

Nach der Bestimmung von k und g ist es leicht, die ganze während eines Inductionstosses durch den Querschnitt der Kette gegangene Elektrizitätsmenge e zu berechnen, um einen Ueberschlag über die Menge der Zersetzungsproducte eines Inductionstosses zu erhalten. Wenn nämlich der in Quecksilbereinheiten ausgedrückte Widerstand der Schließung $= w$ ist, so findet sich diese Elektrizitätsmenge (ohne Rücksicht auf das Vorzeichen)

$$e = \int_0^{\tau} i dt = \int_0^{\tau} \frac{k \sin \frac{\pi}{\tau} t}{\sqrt{w^2 t^2 + g^2 \pi^2}} dt = \frac{2}{\pi} \frac{k}{\sqrt{w^2 + g^2 \frac{\pi^2}{\tau^2}}}$$

wobei die Elektrizitätsmenge gleich 1 gesetzt ist, welche bei der Einheit des Stromes nach magnetischem Maasse in 1 Secunde durch den Querschnitt der Kette geht, oder diejenige, welche, durch Wasser geleitet, 0,00933^{mgr} Wasser zersetzt.

Bei den später folgenden Widerstandsbestimmungen der Schwefelsäure betrug der Widerstand der Flüssigkeitssäule,

wenn die Säure das Maximum des Leitungsvermögens hatte, 105 Q. E.; Inductor und Dynamometer zusammen haben außerdem den Widerstand 138. Umdrehungszahl in einer Secunde war 76, also $r = \frac{1}{152}$. Die durch einen Inductionsstofs zersetzte Wassermenge beträgt also dann

$$0,0933 \cdot \frac{2}{\pi} \frac{0,0824}{\sqrt{243^2 + 0,568^2 \cdot \pi^2 \cdot 152^2}} = \frac{1}{744060} \text{ Mgr.}$$

wonach an der positiven Elektrode $\frac{1}{1337}$ Cubmillim. Sauerstoff und an der negativen $\frac{1}{613}$ Cubikmillim. Wasserstoff ausgeschieden wird.

5. Herstellung und experimentelle Prüfung von Verhältnissen, unter welchen der Einfluß der Polarisation ausgeschlossen ist.

Die elektromotorische Kraft der Polarisation durch die eben berechneten Mengen der ausgeschiedenen Gase wird offenbar um so kleiner, je größer die Elektroden. Wie groß letztere genommen werden müssen, um die Polarisation vernachlässigen zu können, läßt sich nur durch den Versuch entscheiden, weil numerische Bestimmungen der elektromotorischen Kraft sehr dünner Gasschichten bis jetzt fehlen. Die Prüfung wird in entscheidender Weise ausgeführt, indem man mit verschiedenen Geschwindigkeiten des Inductors beobachtet. Ist die Polarisation verschwindend klein, so muß es einen metallischen Leiter geben, welcher die Flüssigkeit bei jeder Geschwindigkeit vertritt. Umgekehrt ist der Nachweis hiervon ausreichend, denn der Einfluß der Polarisation, wenn ein solcher vorhanden wäre, muß desto stärker hervortreten, je geringer die Drehungsgeschwindigkeit, das heißt, je geringer die elektromotorischen Kräfte sind, welche den Strom erzeugen.

Die Platinelektroden, mit denen die ersten Versuche an gestellt wurden, hatten eine Fläche von je 108^{mm}. Sie tauchten in eine 900^{mm} lange U-förmige mit Schwefelsäure gefüllte Röhre. Wie sich aus den am Schlusse des vorigen Paragraphen angegebenen Zahlen ergibt, wurde also durch einen Inductionsstofs jedes Quadrat = Millimeter der posi-

tiven Elektrode mit $\frac{1}{135000}$ Cubikmillim. Sauerstoff, diesen in gasförmigem Zustande vorausgesetzt, beladen.

Wider Erwarten fand sich eine sehr große Abweichung der Flüssigkeit von dem metallischen Leiter. Bei langsamer Drehung des Inductors (10 Umdrehungen in 1 Secunde) war der Ausschlag bei eingeschalteter Schwefelsäure fast verschwindend, während 70 Q. E. statt ihrer noch 15 Scalentheile ergaben. Umgekehrt fand sich der Ausschlag mit der Schwefelsäure bei der größten Geschwindigkeit des Magnets (77 Umdrehungen) bedeutend größer, als mit 70 Q. E.

Dieses überraschende Resultat läßt zwei Deutungen zu. Entweder sind die elektromotorischen Kräfte so geringer Gasüberzüge wie die eben genannten, an Größe von derselben Ordnung wie die elektromotorischen Kräfte der Hydroketten, oder man müßte Zweifel an der Richtigkeit der Ohm'schen Gesetze für Elektrolyte hegen. Für die letztere Annahme schien Anfangs ein zweiter Umstand zu sprechen, daß nämlich nach den Resultaten der Versuche bei raschem Stromwechsel *kleine* Elektroden der Stärke der hervorgebrachten Ströme günstig zu seyn scheinen; denn die Ausschläge des Dynamometers waren bei den hohen Tönen der Sirene *größer*, als sie bei Anwendung unserer Säule von Schwefelsäure bei völliger Vermeidung der Polarisation zu erwarten waren.

Es genüge hier, dies merkwürdige Factum hervorgehoben zu haben. Eine vorläufig angestellte Rechnung scheint in der That zu ergeben, daß alternirende Ströme unter Umständen durch die Polarisation verstärkt werden, so daß die erwähnte Erscheinung ganz auf Rechnung der letzteren gesetzt werden kann. Vielleicht läßt sich aus den Versuchen eine nicht unwichtige Erweiterung der Kenntnisse über die elektromotorische Kraft der Gase entnehmen.

Die folgenden Versuche wurden mit Platin-Elektroden von je 2900^{mm} Fläche angestellt¹⁾. Dieselben waren auf

- 1) Die Rechnung ergibt, daß die Wirkung der Polarisation auf die Ausschläge des Dynamometers bei kleiner Drehungsgeschwindigkeit des Inductors etwa der zweiten Potenz der Größe der Elektroden umge-

dem Boden zweier Gefäße angebracht, indem die Zuleitungsdrähte durch eine Durchbohrung des Bodens geführt waren. Die Gefäße, sowie die sie überbrückende Röhre waren mit Schwefelsäure gefüllt.

Die Resultate einer Versuchsreihe, welche in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind, lieferten den Beweis, daß die Schwefelsäure sich jetzt den alternirenden Strömen gegenüber wie ein metallischer Leiter verhielt.

Ton der Sirene	<i>Dis</i>	<i>dis</i>	<i>dis</i> ₁	<i>a</i> ₁	<i>dis</i> ₂	<i>a</i> ₂	<i>dis</i> ₃
Umdrehungszahl	4,8	9,6	19,2	27,2	38,4	54,4	76,9
Ausschlag	(Flüss. 2,4	10,2	43,4	80,3	140,2	241,3	359,4
	(Metall. 2,7	10,5	42,5	80,1	141,3	239,9	360,8
Unterschied	— 0,3	— 0,3	+ 0,9	+ 0,2	— 1,1	+ 1,4	— 1,4.

Hierdurch wird also gezeigt, wie Widerstandsbestimmungen von Elektrolyten mit Ausschluss der Störungen durch Polarisation auszuführen sind. Für die im letzten Abschnitt mitzutheilenden Widerstandsbestimmungen der verdünnten Schwefelsäure mag hier angemerkt werden, daß zu der obigen Prüfung Schwefelsäure vom Maximum des Leitungsvermögens in derselben Glasröhre angewandt wurde, welche später zu den Widerstandsbestimmungen diente. Hiernach kann bei den anderen Concentrationen, weil durch dieselbe elektromotorische Kraft weniger Elektrizität bewegt wird, auch ein Einfluss der Polarisation um so weniger auftreten.

kehrt proportional zu erwarten ist, wonach dieser Einfluss bei den großen Elektroden auf etwa $\frac{1}{700}$ desjenigen bei den kleinen Elektroden zu veranschlagen ist.

(Schluß im nächsten Heft.)

VI. Ueber neue Schwefelsalze; von R. Schneider.

(Zweite Abhandlung.)

Nachdem ich in der vorigen Abhandlung (s. Bd. 136, S. 460 dieser Annalen)

1. Schwefelkalium-Schwefeleisen und

2. Schwefelkalium-Schwefelwismuth

beschrieben habe, lasse ich jetzt weitere Angaben über einige der bereits angekündigten Schwefelsalze folgen.

3. Schwefelsilber-Schwefeleisen.

Das früher von mir beschriebene Schwefelkalium-Schwefeleisen zeigt ein sehr bemerkenswerthes Verhalten gegen salpetersaures Silber. Versetzt man nämlich jenes Schwefelsalz, nachdem es in destillirtem Wasser vertheilt worden ist, unter stetem Umrühren mit einer verdünnten Auflösung von Silbernitrat, so findet sofort Einwirkung statt: die Anfangs rothbraune Kalium Verbindung färbt sich schnell dunkler, allmählich ganz dunkel braunschwarz und es verschwindet bis zu einem bestimmten Punkte das zugesetzte Silber schnell aus der Lösung, wobei diese letztere übrigens dauernd neutrale Reaction zeigt. Fügt man solange Silberlösung in kleinen Portionen hinzu, bis das Silber *nicht mehr schnell* aus der Flüssigkeit verschwindet, so hat man für 1 Mol. der ursprünglichen Kalium-Verbindung sehr nahe 2 Mol. Silbernitrat verbraucht.

Die Lösung enthält in diesem Zeitpunkte, abgesehen von dem geringen Ueberschufs des zugesetzten Silbersalzes und einer sehr geringen, unwesentlichen Menge von Eisen, nur salpetersaures Kalium. Es findet demnach bei der Einwirkung des salpetersauren Silbers auf Schwefelkalium-Schwefeleisen ein einfacher Austausch des Silbers gegen das Kalium nach äquivalenten Mengen statt. Zum Beweise dafür mögen die folgenden Zahlen dienen:

- 1) 0,504 Grm. Schwefelkalium-Schwefeleisen in der vorstehend beschriebenen Weise behandelt, gebrauchten 34 CC. Silberlösung, die im CC. 0,01 Grm. Silber enthielt.
- 2) 1,011 Grm. gebrauchten bei gleicher Behandlung 68,5 CC. derselben Silberlösung.

	Schwefelkalium-Schwefeleisen	Darin enthaltene K.-menge	Dem entsprechende Ag.-menge	Verbrauchte Ag.-menge
1.	0,504 Grm.	0,1235 Grm.	0,342 Grm.	0,340 Grm.
2.	1,011 „	0,2476 „	0,683 „	0,685 „

Hiernach ist klar, daß die Wirkung des Silbernitrats auf das Schwefelkalium-Schwefeleisen im Sinne der folgenden Zeichen verläuft:



Dem entspricht auch die Ausbeute an Schwefelsilber-Schwefeleisen; dieselbe betrug bei den verschiedenen Bereitungen für 1 Theil der angewandten Kalium-Verbindung etwas mehr als 1,4 Theile; sie soll nach der obigen Zersetzungsgleichung 1,42 Theile betragen.

Daß die bei der hier beschriebenen Reaction erhaltene Substanz nicht etwa nur ein Gemenge von Schwefelsilber und Eisensesquisulfuret ist, sondern eine wahre chemische Verbindung beider, ein wahres Schwefelsalz, dafür bietet allein schon ihr äußeres Ansehen genügende Gewähr: sie stellt sich unter dem Mikroskop als ein durchaus homogenes Aggregat dunkelschwarzbrauner, langer, dünner Krystalle dar, die die Form des Schwefelkalium-Schwefeleisens unverändert beibehalten haben und die demnach mit Recht als wahre Pseudomorphosen nach dieser Verbindung bezeichnet werden können.

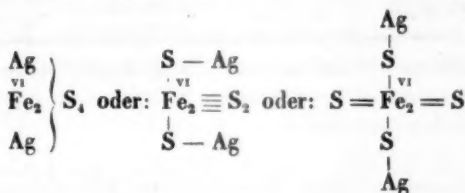
Bei der Analyse der neuen Silberverbindung wurden folgende Zahlen erhalten:

- 1) 0,650 Grm. (bei 100° getrocknet), durch Salpetersäure zersetzt, gaben 0,406 Grm. Chlorsilber und 0,220 Grm. Eisenoxyd.

2) 0,695 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben 0,434 Grm. Chlorsilber und 0,236 Grm. Eisenoxyd.

3) 0,394 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,778 Grm. schwefelsaures Baryum.

Diese Zahlen führen zu der einfachen Aequivalent-Formel: $\text{Ag}_2\text{S}, \text{Fe}_2\text{S}_3$, die sich im Sinne der modernen Schule folgendermaassen gestaltet:



	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
$\text{Ag}_2 = 216$	— 47,38 Proc.	47,03	46,84	—
$\text{Fe}_2 = 112$	— 24,56 „	23,70	23,77	—
$\text{S}_4 = 128$	— 28,06 „	—	—	27,11
	<u>456</u> <u>100,00.</u>			

Die Eigenschaften des Schwefelsilber-Schwefeleisens sind folgende:

Lange biegsame, etwas platt gedrückte, ziemlich lebhaft glänzende Krystallnadeln von fast eisenschwarzer Farbe, bei starker Beleuchtung unter dem Mikroskop braunes Licht reflectirend. Bei mittlerer Temperatur an trockner Luft unveränderlich, färbt sich die Verbindung, im feuchten Zustande der Luft dargeboten, an einzelnen Stellen rostbraun, was auf einer partiellen Oxydation des Schwefeleisens zu beruhen scheint.

Von stark verdünnter Salzsäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht angegriffen und sie unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem Schwefelkalium-Schwefeleisen, das in Berührung selbst mit der dünnsten Salzsäure sofort Schwefelwasserstoff entwickelt. Concentrirte Salzsäure dagegen wirkt, besonders schnell beim Er-

wärmen, unter Auftreten von Schwefelwasserstoff zersetzend auf die Silber-Verbindung ein.

Im trocknen Glasrohr bis zum Glühen erhitzt, schmilzt diese, indem sie zugleich einen ziemlich starken Sublimat von Schwefel giebt; der erstarrte Rückstand, der ziemlich hart und auf dem Bruch schwach metallglänzend ist, scheint ein Gemenge von Einfach-Schwefeleisen und metallischem Silber zu seyn.

Das Schwefelsilber-Schwefeleisen ist die dem Kupferkies analoge Silber-Verbindung, es kann als Kupferkies aufgefaßt werden, worin die zweierthige Gruppe Cu_2 durch zwei Atome Silber vertreten ist.

Fügt man zu 1 Mol. Schwefelkalium-Schwefeleisen mehr als 2 Mol. salpetersaures Silber, d. h. mehr als zur Ersetzung des Kaliums durch Silber erforderlich ist, so findet zwar eine weitere Einwirkung statt, wobei allmählich Silber gegen Eisen ausgetauscht wird, doch nimmt die Reaction in dieser zweiten Phase einen äußerst trägen Verlauf — der Art, daß sie, auch wenn man sich auf die Anwendung von nur etwa 1 Grm. Substanz beschränkt, selbst nach Wochen noch nicht zu einem bestimmten Abschlufs gelangt ist.

Ich habe mich unter diesen Umständen vorläufig nicht bewogen gefunden, den Gegenstand in der angedeuteten Richtung weiter zu verfolgen.

4. Wasserhaltiges Schwefelnatrium-Schwefeleisen.

Nach einer älteren Angabe von Berthier¹⁾ schmilzt Schwefeleisen mit der ein- bis zweifachen Menge von kohlensaurem Natron (oder Kali) bei schwacher Glühhitze zu einer schwarzen, krystallinischen, sehr magnetischen Masse, aus welcher Wasser Schwefelnatrium nebst einer Spur Schwefelsäure auszieht. Es ist hinzugefügt, daß hierbei wahrscheinlich, unter Abscheidung von Eisenoxydul, eine Verbindung von Schwefelnatrium mit Schwefeleisen entstehe.

1) *Ann. d. Chim. et de Phys.* t. 31, p. 170.

Außer dieser kurzen Angabe hat die chemische Literatur über das Verhalten des Schwefelnatriums zum Schwefeleisen meines Wissens nichts aufzuweisen.

Beim Zusammenschmelzen von einem Theil Eisenpulver mit sechs Theilen trockner Soda und sechs Theilen Schwefel bis zum ruhigen Fluß erhält man eine Masse, die nach dem Erkalten eine dunkel spangrüne Farbe besitzt und auf dem Bruch ein feinfasriges Gefüge zeigt. Dieselbe wird beim Liegen an der Luft schnell feucht und färbt sich in Folge der Wasseraufnahme oberflächlich braun. Mit Wasser übergossen, hinterläßt sie, indem Natriumpolysulfuret und Natriumsulfat sich lösen, ein vollkommen gleichmäßiges aus lauter kleinen zarten Krystallnadeln bestehendes, dunkel rothbraunes Pulver, das bei fortgesetztem Auswaschen zuletzt mit schwarzgrüner Farbe und etwas trübe durchs Filtrum zu gehen beginnt. Wird dasselbe zwischen vielfachen Lagen Fließpapier stark abgepresst, so erhält man einen nach dem Trocknen sehr dichten, filzartigen Presskuchen, der beim Reiben mit einem glatten Körper dunkel kupferrothe Farbe und lebhaften, fast metallischen Glanz annimmt.

Man erhält für 1 Theil angewandten Eisens etwas mehr als 3 Theile der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung, die indess in diesem Zustande eine erhebliche Menge Krystallwasser zurückhält.

Die Analyse derselben ergab folgende Resultate:

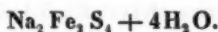
- 1) 0,500 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,224 Grm. Eisenoxyd und 1,294 Grm. schwefelsauren Baryt.
- 2) 0,912 Grm., durch Salzsäure und wenig Salpetersäure zersetzt, gaben 0,344 Grm. schwefelsaures Natron und 0,401 Grm. Eisenoxyd.
- 3) 1,0545 Grm. gaben 0,412 Grm. schwefelsaures Natron und 0,468 Grm. Eisenoxyd.
- 4) 0,652 Grm. gaben 1,678 Grm. schwefelsauren Baryt.
- 5) 0,955 Grm., im Gemenge mit trockenem Bleichromat erhitzt, gaben 0,187 Grm. Wasser.

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel:
Na	—	12,21	12,65	—	—	12,43 Proc.
Fe	31,36	30,78	31,06	—	—	31,07 "
S	35,54	—	—	35,33	—	35,44 "
H ₂ O	—	—	—	—	19,58	19,58 "
						98,52 Proc.

Diese Zahlen stehen untereinander sehr nahe in dem folgenden Atomgewichts-Verhältnifs:

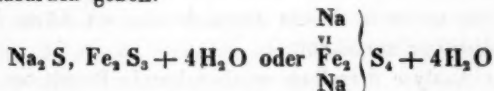
Na	Fe	S	H ₂ O.
1	: 1	: 2	: 2.

Die einfachste empirische Formel, die sich daraus ableiten läßt, ist diese:

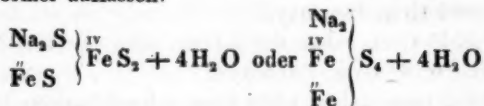


		Berechnet:	Gefundenes Mittel:
2Na	= 46	12,85 Proc.	12,43
2Fe	= 112	31,28 "	31,07
4S	= 128	35,76 "	35,44
4H ₂ O	= 72	20,11 "	19,58
	358	100,00	98,52.

Diesen Daten liefse sich durch folgende rationelle Formel Ausdruck geben:



und darnach würde sich die Verbindung, abgesehen von ihrem Wassergehalt, als das Analogon der früher beschriebenen Kalium-Verbindung darstellen. Doch läßt sich die Constitution der Verbindung auch im Sinne der folgenden Formel auffassen:



und in der That befindet sich diese letztere Formel mit dem Verhalten der Substanz besser im Einklang als die erstere.

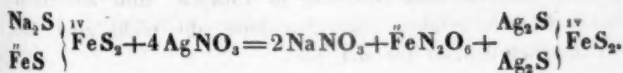
Versetzt man nämlich die Verbindung, nachdem sie in destillirtem Wasser vertheilt worden ist, unter fleissigem Umschütteln mit einer titrirten Auflösung von Silbersalpeter, so verschwindet schnell das Silber aus der Lösung, bis auf 1 Mol. der Natrium-Eisen-Verbindung 4 At. Silber zugesetzt sind. Dabei treten das ganze Natrium und die Hälfte des Eisens als Nitrate in Lösung und zwar das Eisen nur als Oxydul, denn die Lösung giebt auf Zusatz von Natrium-Bicarbonat einen anfangs rein weissen, sich an der Luft allmählich schmutzig grün, zuletzt braun färbenden Niederschlag; der unlösliche Rückstand, ein vollkommen gleichmässiges, schwarzes krystallinisches Pulver, enthält das zugesetzte Silber als Schwefelsilber und die zweite Hälfte des Eisens, letzteres offenbar als Bisulfuret, da von den 4 Atomen Schwefel der ursprünglichen Verbindung 2 Atome auf das Silber übertragen sind.

0,720 Grm. Substanz, mit einem Ueberschufs von Silberlösung (100 CC. à 0,01 Grm. Ag) behandelt, gaben eine Lösung, aus der nach Entfernung des überschüssigen Silbers durch Salzsäure und Oxydation des Filtrats durch Salpetersäure 0,162 Grm. Eisenoxyd erhalten wurden; dem entsprechen 0,1134 Grm. oder 15,75 *Proc.* Eisen.

Der ausgewaschene Rückstand gab, durch Königswasser zersetzt, 0,161 Grm. Eisenoxyd = 0,1127 Grm. = 15,65 *Proc.* Eisen und 1,160 Grm. Chlorsilber = 0,870 Grm. Silber.

Die im Rückstande und in der Lösung enthaltenen Eisenmengen waren also nahezu gleich gross. — Die im Rückstande gefundenen Werthe für Eisen und Silber aber stehen, wie man bemerken wird, genau im Verhältniss von 1 : 4 At., denn $0,1127 : 0,870 = 56 : 432$.

Es verläuft demnach die Reaction im Sinne der Zeichen:



Ganz ähnlich wie gegen Silberlösung verhält sich die Verbindung gegen eine im Ueberschufs angewandte wässrige Lösung von Chlorcadmium.

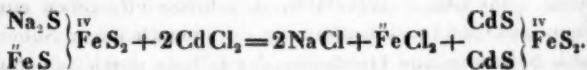
0,5 Grm. Substanz wurden im dicht verschlossenen Gefäß mit der Auflösung von 1 Grm. Chlorcadmium behandelt. Aus der abfiltrirten Lösung wurden nach Entfernung des überschüssigen Cadmiums erhalten 0,112 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 15,68 Proc. Eisen.

Der schwarzbraune krystallinische Rückstand, der sich an der Luft allmählich rostbraun färbte, gab bei der Analyse 0,112 Grm. Eisenoxyd = 0,0784 Grm. = 15,68 Proc. Eisen und 0,356 Grm. Cadmiumoxyd = 0,3115 Grm. Cadmium.

Auch hier sind die im Rückstand und in der Lösung gefundenen Eisenmengen gleich groß. Der Eisen- und Cadmiumgehalt des Rückstandes stehen sehr nahe in dem Verhältniß von 1 : 2 At., denn

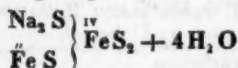
$$0,0784 : 0,3115 = 56 : 222,5 \text{ (statt 224).}$$

Die Reaction verläuft also im Sinne der folgenden Gleichung:



Die große Leichtigkeit, mit der bei diesen Reactionen das zweiwerthige Eisen gegen Silber, resp. Cadmium ausgetauscht wird, macht es in der That sehr wahrscheinlich, daß die untersuchte Verbindung Einfach-Schwefeleisen, von dem es anderweitig bekannt ist, daß es im Hydratzustande die Lösungen der Cadmium-, Blei-, Kupfer- und Silbersalze mit Leichtigkeit zu fällen vermag, als solches enthält. Ist dem aber so, so erscheint die Formel $\text{Na}_2\text{S}, \text{Fe}_2\text{S}_2$ ausgeschlossen, man müßte denn annehmen, daß das Eisensesquisulfuret unter der Einwirkung der Silber- resp. Cadmiumlösung zunächst eine Spaltung in Einfach- und Zweifach-Schwefeleisen erfahre, eine Annahme, die nicht eben viel Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Ich bin demnach geneigt, die Formel



als den wahrscheinlichsten Ausdruck für die Constitution der fraglichen Verbindung anzusprechen.¹⁾

Uebrigens muß bemerkt werden, daß diese, nach der oben beschriebenen Methode dargestellt, stets etwas unterschwefligsaures Salz (wahrscheinlich als Natron-Eisenoxydul-Doppelsalz) enthält.

Erhitzt man dieselbe nämlich im trocknen Kohlensäure-strome bis gegen 300°, wobei außer Wasser stets ein wenig freier Schwefel und etwas Schwefelwasserstoff auftritt, so giebt der Rückstand, nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, einen alkalisch reagirenden Auszug, der auf Zusatz von Salzsäure deutlich den Geruch nach *schwefliger Säure* zeigt.

Erhitzt man die Substanz im Glasrohr bis zur Rothgluth, wobei dieselbe unter Ausgabe von etwas Schwefel zu erweichen beginnt, so erhält man einen fast schwarzen Rückstand, der bei der Behandlung mit Wasser eine schwarzgrüne, ganz trübe durchs Filtrum gehende Flüssigkeit giebt. Fügt man zu dieser etwas reine Chlorcadmiumlösung, so scheidet sich sofort ein Gemenge von Schwefelcadmium und Schwefeleisen in schwarzbraunen Flocken aus und die davon abfiltrirte klare Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Salzsäure und Chlorbaryum eine deutliche Reaction auf *Schwefelsäure*.

Digerirt man die Substanz bei mäßiger Temperatur mit einer Lösung von Natrium-Bicarbonat und filtrirt nach einiger Zeit ab, so erhält man ein Filtrat, das sich nach der Uebersättigung mit Schwefelsäure allmählich durch *Schwefelausscheidung* trübt und zugleich den Geruch nach *schwefliger Säure* annimmt.

Diese Erscheinungen sprechen deutlich für das Vorhandensein eines Hyposulfits. Die Menge desselben ist indefs, wie sich aus der Schwäche der erwähnten Reactionen ergibt, niemals bedeutend und ich bin daher nicht geneigt, dasselbe als einen wesentlichen Bestandtheil der fraglichen

1) Das in der Verbindung enthaltene Wasser wurde offenbar erst bei der Behandlung der trocknen Schmelze mit Wasser aufgenommen.

Verbindung zu betrachten. Trotzdem glaube ich, daß der Verlust, den die Analyse ergeben hat (s. oben), auf Kosten des im untersuchten Präparate enthaltenen Sauerstoffs gesetzt werden muß. Die Bildung des Hyposulfits erfolgt wahrscheinlich erst bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser, besonders aber wohl beim Auswaschen und Trocknen des Präparates und sie hat wenig Befremdliches, wenn man bedenkt, wie sehr Schwefelnatrium und Einfach-Schwefel-eisen bei Berührung mit Luft und Wasser zur Oxydation geneigt sind.

Die Eigenschaften der Natrium-Eisenverbindung, soweit dieselben nicht schon im Vorhergehenden Erwähnung gefunden haben, sind folgende:

Schön dunkelrothbraunes Pulver, sich unter dem Mikroskop als ein durchaus gleichmäßiges Aggregat kleiner zarter Nadeln darstellend. Unter dem Polirstahl zu lebhaft glänzenden Blättchen von schön bräunlichrother Farbe zusammenrückbar.

Kann, ohne Zersetzung zu erfahren, an der Luft bis gegen 100° C. erhitzt werden, giebt aber bei dieser Temperatur nicht seinen ganzen Wassergehalt ab; bis auf 120° erhitzt, entzündet es sich an der Luft und verglimmt unter Auftreten von schwefliger Säure. Beim Erhitzen unter Kohlensäure wird zwar alles Wasser abgegeben, doch scheint sich hierbei ein Theil desselben, wie der zugleich auftretende Schwefelwasserstoff beweist, mit dem Schwefelnatrium unter Bildung von kohlensaurem Natron umzusetzen. Mit Rücksicht auf dies Verhalten und um einem Verluste sicher vorzubeugen, ist die Substanz behufs der Bestimmung des Wassergehaltes im innigen Gemenge mit Bleichromat erhitzt worden (s. oben S. 303).

Wird die Verbindung im Wasserstoffstrome erhitzt, so entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoff und zwar beträgt die Menge des unter dieser Form ausscheidenden Schwefels etwas mehr als $\frac{1}{4}$ von der Gesamtmenge desselben, was wahrscheinlich auch in einer Wechselwirkung zwischen einem Theil des Wassers und dem Schwefelnatrium

seinen Grund hat. Der in der Hitze geschmolzene Reductions-Rückstand zeigt sich nach dem Erkalten an der Oberfläche bronceartig glänzend und von dunkelgrüner Farbe; derselbe giebt, mit Wasser übergossen, eine dunkel schwarzgrüne trübe Flüssigkeit, die beim Versuch, sie zu filtriren, ganz unklar und dunkel durchs Filtrum geht.

Salzsäure, selbst stark verdünnte, wirkt sofort zersetzend auf die Verbindung ein: es entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff und es findet eine starke Ausscheidung von Schwefel statt, der durch etwas beigemengtes Schwefeleisen grau erscheint.

5. Schwefelnatrium-Schwefelwismuth.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt leicht und sicher, wenn man ein inniges Gemenge von 1 Theil feingepulvertem Wismuth mit 6 Theilen trockner Soda und 6 Theilen Schwefel bis zum ruhigen Flufs zusammenschmilzt und die erkaltete Schmelze mit Wasser behandelt. Dabei hinterbleibt die neue Verbindung als ein licht stahlgraues, aus lauter kleinen Nadeln bestehendes Krystallpulver.

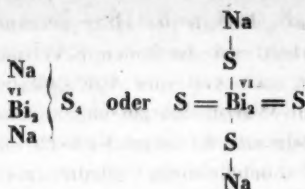
Die Ausbeute beträgt für 1 Theil angewandten Wismuths nahezu 1,4 Theile.

Die nach bekannten Methoden ausgeführten Analysen haben Folgendes ergeben:

1) 0,878 Grm., durch kochende Salzsäure zersetzt, gaben 0,216 Grm. schwefelsaures Natrium und 0,688 Grm. Wismuthoxyd.

2) 0,520 Grm. (einer anderen Bereitung), durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,834 Grm. schwefelsaures Barium und 0,408 Grm. Wismuthoxyd.

Diese Zahlen führen zu der im Sinne der älteren Theorie sich verstehenden einfachen Formel Na S , Bi S_3 oder, unter Einführung der neueren Atomgewichte $\text{Na}_2 \text{S}$, $\text{Bi}_2 \text{S}_3$. Nach modernen Principien umgeschrieben, gestaltet sich dieselbe so:



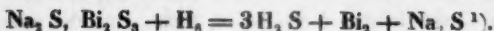
Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
$\text{Na}_2 = 46$	7,79 Proc.	7,97	—
$\text{Bi}_2 = 416$	70,51 "	70,25	70,38
$\text{S}_4 = 128$	21,70 "	—	21,88
590	100,00.		

Die Eigenschaften des Natrium-Wismuthsulfids sind denen der entsprechenden Kalium-Verbindung¹⁾ äußerst ähnlich: kleine, lichtstahlgraue, lebhaft metallglänzende Säulen mit octaëdrischer Zuspitzung, bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig, in Wasser unveränderlich, durch Salzsäure beim Erwärmen unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung leicht und vollständig zersetzbar.

Wird die Verbindung im Wasserstoffstrome bis zum Schmelzen erhitzt, so findet unter starker Schwefelwasserstoff-Entwicklung Reduction statt, von der indeß nur das Schwefelwismuth getroffen wird. Setzt man das Erhitzen solange fort, bis kein Schwefelwasserstoff mehr auftritt, so besteht der Rückstand aus metallischem Wismuth, zu Kugeln zusammengeschmolzen, und Einfach-Schwefelnatrium. Durch die Einwirkung des letzteren in der Hitze erscheint das Glas stark angegriffen.

0,836 Grm. Natrium-Wismuthsulfid, auf diese Weise behandelt, verloren 0,136 Grm. = 16,26 Proc. Schwefel. Dies ist fast genau $\frac{3}{4}$ vom Gesamt-Schwefelgehalte der Verbindung, der 21,7 Proc. beträgt. Es repräsentirt also der stattgehabte Verlust genau 3 Atome Schwefel und es verläuft folglich die Reaction im Sinne der Zeichen:

1) Diese Ann. Bd. 136, S. 464.



Hiernach verhält sich das Natrium-Wismuthsulfid gegen Wasserstoff ganz nach Art einer Verbindung, die Schwefelnatrium und Schwefelwismuth als nähere Bestandtheile enthält: das Schwefelwismuth, bekanntlich für sich durch Wasserstoff reducirbar, behält dies Verhalten auch in der Verbindung bei; das Schwefelnatrium dagegen, widerstandsfähig gegen Wasserstoff wie es ist, bleibt unreducirt im Rückstande. Es will mir scheinen, daß sich mit diesen Thatsachen die ältere Formel NaS, BiS_3 weit besser im Einklang befindet als irgend einer der modernen Ausdrücke, die sich für die Zusammensetzung der fraglichen Substanz etwa geben lassen.

6. Kaliumkupfersulfuret-Kupfersulfid.

Man erhält diese schöne Verbindung mit der größten Leichtigkeit, wenn man ein inniges Gemenge von 1 Theil pulverförmigem metallischem Kupfer mit 6 Theilen kohlen-saurem Kalium und 6 Theilen Schwefel bei Rothglühhitze zusammenschmilzt und die Masse einige Minuten im ruhigen Fluß erhält. Die erkaltete, besonders in den oberen Schichten gelbroth gefärbte Schmelze löst sich im Wasser mit dunkel gelbbrauner Farbe unter Hinterlassung zahlreicher, prachtvoll stahlblauer, lebhaft glänzender Krystallblättchen, die durch wiederholtes Abwaschen mit Wasser leicht völlig rein erhalten werden. Diese sind die neue Kupferverbindung.

Es verdient bemerkt zu werden, daß bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser etwas Kupfer in Lösung übergeht; doch scheidet sich das Gelöste aus dem anfangs ganz klaren, dunkelgelben Auszuge allmählich von selbst aus, als ein dichtes schwarzblaues Pulver den Boden und die Wände des Gefäßes in dünner Schicht überkleidend.

Da Kupfer in Lösung geht, so entspricht die Ausbeute

1) Das früher beschriebene Kalium-Wismuthsulfid verhält sich, wie ich hier nachträglich bemerken will, ebenso beim Erhitzen im Wasserstoffstrome, nur daß die Reduction etwas langsamer und träger verläuft.

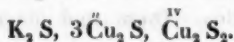
an der krystallisirten Verbindung nicht ganz der angewandten Menge des Kupfers; dieselbe scheint überdiess je nach der beim Schmelzen angewandten Temperatur gewissen Schwankungen unterworfen zu seyn.

Die Zusammensetzung jener stahlblauen Krystalle ergibt sich aus folgenden analytischen Daten:

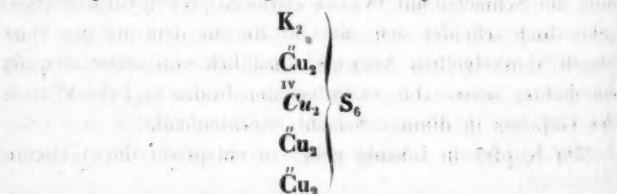
- 1) 0,717 Grm., durch Königswasser zersetzt, gaben 0,163 Grm. schwefelsaures Kalium und 0,584 Grm. Kupferoxyd.
- 2) 0,518 Grm. (derselben Bereitung), durch Salzsäure und chloresaures Kalium zersetzt, gaben 0,020 Grm. Schwefel in Substanz, 0,792 Grm. schwefelsaures Baryum und 0,428 Grm. Kupferoxyd.
- 3) 0,798 Grm. (einer anderen Bereitung), durch Salzsäure und wenig Salpetersäure zersetzt, gaben 0,180 Grm. schwefelsaures Kalium und 0,652 Grm. Kupferoxyd.
- 4) 0,675 Grm. (derselben Bereitung wie bei 3) gaben nach der Zersetzung durch Salzsäure und chloresaures Kalium 0,087 Grm. Schwefel in Substanz, 0,595 Grm. schwefelsaures Baryum und 0,552 Grm. Kupferoxyd.

Mit Rücksicht auf das weiter unten zu besprechende Verhalten der fraglichen Substanz finden diese Zahlen ihren einfachsten Ausdruck in der Formel

$K_2S, 3Cu_2S, 2CuS$ (ältere Theorie)
oder unter Einführung der neueren Atomgewichte:



Diese letztere Formel würde sich in der typischen Anschauungsweise etwa folgendermaassen gestalten:



worin die mit Cursivschrift gedruckte Gruppe Cu_2 vierwerthig zu nehmen ist.

Inwieweit die gefundenen Zahlen den Voraussetzungen dieser Formeln entsprechen, zeigt die folgende Zusammenstellung:

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
$K_2 = 78,26$	10,05 Proc.	10,20	—	10,11	—
$Cu_2 = 508,00$	65,27 "	65,16	66,1	65,36	65,42
$S_2 = 192,00$	24,68 "	—	24,8	—	24,99
	778,26	100,00.			

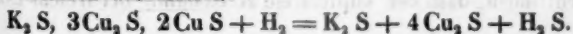
Ueber die Eigenschaften und das Verhalten dieser neuen Kupferverbindung sey Folgendes bemerkt.

Stahlblaue, lebhaft metallglänzende, scharf ausgebildete quadratische Krystallblätter, bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig und auch in Wasser unveränderlich. Werden von stark verdünnter Salzsäure nicht angegriffen, von concentrirter beim Erwärmen unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zersetzt.

Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome erfährt die Verbindung unter Schmelzung und Auftreten von Schwefelwasserstoff einen Verlust an Schwefel; dieser beträgt nahezu $\frac{1}{2}$ von der Gesammtenmenge, also 1 Atom. Der erstarrte Rückstand ist grau von Farbe, durchaus krystallinisch, ziemlich leicht zerreiblich und entwickelt schon mit sehr stark verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoff, unter Hinterlassung von Halb-Schwefelkupfer; er verhält sich also wie ein Gemenge aus Schwefelkalium und Halb-Schwefelkupfer.

Dieses Verhalten bietet den Schlüssel für die Constitution der Verbindung. Da nämlich Einfach-Schwefelkalium und Halb-Schwefelkupfer nicht durch Wasserstoff reducirt werden, so ist klar, daß der bei der Einwirkung des Wasserstoffs austretende Schwefel von Einfach-Schwefelkupfer herrühren muß. Es entsprechen aber dem beobachteten Verlust von 1 Atom Schwefel 2 Atome Einfach-Schwefelkupfer. Diesen Verhältnissen giebt die obige Formel Ausdruck.

Die Wirkung des Wasserstoffs ist also im Sinne folgender Zeichen aufzufassen:

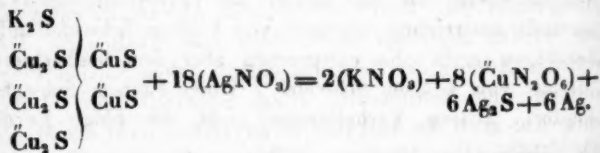


Auch wenn die Verbindung für sich im Glasrohr erhitzt wird, giebt sie Schwefel ab, einen grauen Rückstand hinterlassend, der sich wie ein Gemenge aus Halb-Schwefelkupfer und Einfach-Schwefelkalium verhält.

Uebergießt man die Verbindung mit einer verdünnten Auflösung von Silbernitrat, so färben sich die blauen Krystallblätter sofort silberweiss, behalten aber ihren lebhaften Metallglanz und ihre Form unverändert bei. Dabei verschwindet schnell das Silber aus der Lösung, während Kupfer an seine Stelle tritt. Fügt man so lange Silberlösung in kleinen Portionen und unter starkem Umschütteln hinzu, als noch Einwirkung stattfindet, d. h. so lange, bis einige Zeit nach dem letzten Zusatze noch Silber in Lösung nachgewiesen werden kann, so verbraucht man auf 1 Mol. der Kupferverbindung nahezu 18 Mol. Silbernitrat. Für 0,420 Grm. der Kupferverbindung waren zur Beendigung der Reaction 102 CC. einer Silberlösung erforderlich, die im Cubikcentim. 0,010 Grm. Silber enthielt. 18 Mol. Silbernitrat würden 103 CC. derselben Silberlösung entsprechen.

Nach beendigter Reaction befindet sich sämmtliches Kupfer in Lösung und zwar als Oxyd; der grauweisse, krystallinische Rückstand verhält sich wie ein Gemenge aus Schwefelsilber und metallischem Silber.

Da salpetersaures Kupferoxydul in Lösung nicht bestehen kann, sondern sofort in salpetersaures Kupferoxyd und metallisches Kupfer zerfällt, welches letztere für sich eine äquivalente Menge Silber reducirt, so bin ich geneigt, den Verlauf der Reaction im Sinne der folgenden Zeichen zu interpretiren:



Ich finde eine Bestätigung für die Richtigkeit dieser Ansicht darin, dafs der kupferfreie Rückstand, bei freiem Luft-

zutritt anhaltend und stark geglüht, unter Hinterlassung von reinem metallischem Silber einen Gewichtsverlust von 8,8 Proc. erfuhr. Ein Gemenge von $6\text{Ag}, \text{S} + 6\text{Ag}$ muß unter diesen Umständen 8,98 Proc. Schwefel verlieren.

Die im Vorstehenden beschriebene Kupferverbindung beansprucht insofern ein besonderes theoretisches Interesse, als sie beweist, daß das Einfach-Schwefelkupfer unter gewissen Umständen die Function einer schwachen Sulfosäure übernehmen kann. In allen Schwefelsalzen des Kupfers, die man bisher kannte, spielen die Sulfurete des Kupfers die Rolle von Sulfobasen: dieß gilt sowohl von den in der Natur vorkommenden, die fast ausnahmslos Halb-Schwefelkupfer als Sulfobase enthalten, sowie auch von den auf künstlichem Wege bereiteten (von denen Berzelius ¹⁾ ein vollständiges Verzeichniss gegeben hat), in denen jedoch Einfach Schwefelkupfer als Sulfobase zu fungiren pflegt.

7. Dinatriumkupfersulfuret-Kupfersulfid.

Man hätte erwarten sollen, daß beim Zusammenschmelzen von Kupfer mit Soda und Schwefel die der soeben beschriebenen Kaliumverbindung entsprechende Natriumverbindung entstehen werde. Dieß ist indess, wie sich aus Folgendem ergeben wird, nicht der Fall.

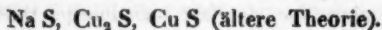
Schmilzt man ein inniges Gemenge von 1 Theil Kupferpulver, 6 Theilen trockner Soda und 6 Theilen Schwefel zusammen, wobei ziemlich leicht gleichmäßige Schmelzung erfolgt, so erhält man eine Masse, die bei der Behandlung mit Wasser zahlreiche, innig miteinander verwachsene kleine Krystallnadeln von graublauer Farbe und lebhaftem Metallglanz hinterläßt. Durch wiederholtes Abwaschen mit Wasser werden dieselben leicht völlig rein erhalten. — Der wässrige Auszug der Schmelze enthält neben Natrium-Poly-sulfuret und Natriumsulfat etwas Schwefelkupfer. Daher entspricht auch die Ausbeute an Krystallen nicht der Menge des angewandten Kupfers; sie beträgt für einen Theil des letzteren etwa 1,4 Theile.

1) Lehrbuch, Bd. III, S. 883 bis 837.

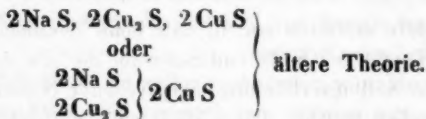
Die Analyse der erwähnten Krystalle hat Folgendes ergeben:

- 1) 0,470 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben nach der Zersetzung durch Salzsäure und etwas Salpetersäure 0,336 Grm. Halb-Schwefelkupfer und 0,200 Grm. Natriumsulfat.
- 2) 0,440 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,928 Grm. schwefelsaures Barium und 0,316 Grm. Kupferoxyd.

Der einfachste formularische Ausdruck, der sich aus diesen Zahlen ableiten läßt, würde dieser seyn:

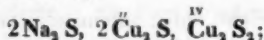


Da die Verbindung indess höchst wahrscheinlich eine analoge Constitution besitzt, wie die im vorigen Abschnitt beschriebene Kalium-Verbindung, so halte ich dafür, daß das Molekül doppelt so groß anzunehmen sey. Demnach würde sich folgende Formel ergeben:

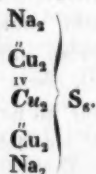


Mit Rücksicht auf diese Verhältnisse wird der Name, den ich für diese Verbindung vorgeschlagen habe, nicht ungerechtfertigt erscheinen.

Unter Einführung der neueren Atomgewichte gestaltet sich die obige Formel so:



in typischer Fassung aber folgendermaßen:



Daß die bei der Analyse gefundenen Zahlen sich mit

dieser Formel in genügender Uebereinstimmung befinden, zeigt die folgende Zusammenstellung:

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Na ₄ = 92	13,84 Proc.	13,79	—
Cu ₈ = 381	57,29 "	57,19	57,45
S ₆ = 192	28,87 "	—	28,96
665	100,00.		

Die Eigenschaften der fraglichen Verbindung sind folgende:

Kleine, lebhaft metallglänzende, dunkel schwarzblaue nadelförmige Säulen, die, soweit die mikroskopische Beobachtung es zu beurtheilen gestattet, dem 2- und 1gliedrigen System anzugehören scheinen. Dieselben ziehen beim Liegen an der Luft etwas Feuchtigkeit an und ballen sich dann leicht zu Klümpchen zusammen; zugleich erfahren sie unter Aufnahme von etwas Sauerstoff und Kohlensäure eine partielle Zersetzung, denn sie ertheilen, längere Zeit der Luft exponirt und darauf mit Wasser übergossen, diesem eine deutlich alkalische Reaction.

Von verdünnter Salzsäure werden sie in der Kälte kaum angegriffen, von concentrirter dagegen, besonders leicht beim Erwärmen, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt, doch findet auch nach längerem Kochen keine völlige Lösung statt und der Rückstand, der wesentlich aus Halbschwefelkupfer besteht, zeigt noch deutlich die krystallinische Beschaffenheit der ursprünglichen Verbindung. Von erwärmter Salpetersäure wird die Verbindung unter Ausscheidung von Schwefel leicht und vollständig zersetzt.

Beim Erhitzen unter Luftabschluss schmilzt dieselbe schon unter der Rothgluth und ohne Zersetzung, beim Erkalten zu einer krystallinisch-strahligen Masse erstarrend. Wird sie dagegen bei freiem Luftzutritt erhitzt, so verglimmt sie unter Auftreten von schwefliger Säure wie Zunder; der schwarzgraue Rückstand, der bei starkem Erhitzen zu erweichen beginnt, giebt an Wasser reichlich Natrium- und Kupfersulfat ab, unter Hinterlassung von Kupferoxyd.

Bei Rothglühhitze der Wirkung des Wasserstoffs ausgesetzt, erfährt die Verbindung unter Auftreten von Schwefelwasserstoff eine partielle Reduction. Die Menge des unter diesen Umständen ausscheidenden Schwefels beträgt nahezu $\frac{1}{6}$ vom Gesamtgehalt der Verbindung an Schwefel und der Rückstand verhält sich wie ein Gemenge von Schwefelnatrium und Halb-Schwefelkupfer.

8. Kaliumeisensulfuret-Kupfersulfid.

Diese zum natürlichen Buntkupfererz in naher Beziehung stehende Verbindung wird erhalten durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von 10,25 bis 10,5 Theilen Kupferpulver, 3 Theilen Eisenpulver, 72 Theilen kohlen-saurem Kalium und 72 Theilen Schwefel bis zum ruhigen Fließen. Die Schmelze hinterläßt bei der Behandlung mit Wasser prachtvoll glänzende, nach Art des Buntkupfererzes buntfarbig, besonders blau und roth angelaufene Krystallblätter, die allem Anschein nach dem 2- und 1 gliedrigen System angehören. Dieselben werden durch anhaltendes Waschen mit Wasser leicht völlig rein erhalten.

Der wäßrige Auszug der Schmelze enthält neben viel Kaliumpolysulfuret etwas Schwefelkupfer gelöst, denn er giebt auf Zusatz von Salzsäure einen hellbraunen Niederschlag, in dem sich mit Leichtigkeit Kupfer nachweisen läßt.

Bei der Analyse jener buntfarbigen Krystallblätter wurden folgende Resultate erhalten.

- 1) 0,406 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,833 Grm. Baryumsulfat.
- 2) 0,703 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben nach der Zersetzung durch Salzsäure und wenig Salpetersäure 0,370 Grm. Halb-Schwefelkupfer, 0,133 Grm. Eisenoxyd und 0,265 Grm. Kaliumsulfat.
- 3) 0,446 Grm., so wie bei 1 behandelt, gaben 0,916 Grm. Baryumsulfat.

	I.	II.	III.	Mittel:
Kalium	—	16,90	—	16,90
Eisen	—	13,24	—	13,24
Kupfer	—	42,10	—	42,10
Schwefel	28,17	—	28,20	28,18
				<u>100,42.</u>

Läßt man die älteren Atomgewichte gelten, so stehen die gefundenen Zahlen ziemlich nahe in dem folgenden Atomgewichtsverhältniß:

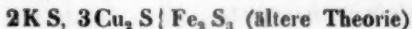
K	Fe	Cu	S
1	: 1	: 3	: 4.

Die einfachste Formel, die hieraus abgeleitet werden kann, ist diese:



Dieselbe setzt, wie man sieht, $\frac{1}{3}$ des Kupfers als Einfach-Schwefelkupfer und die ganze Eisenmenge als Einfach-Schwefeleisen in der Verbindung voraus.

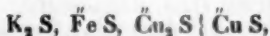
Anstatt dieser Formel liefse sich aber auch die folgende aufstellen:



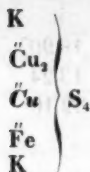
und darnach würde die Verbindung das Eisen als Sesquisulfuret, das Kupfer dagegen nur als Halb-Schwefelkupfer enthalten.

Es ist äußerst schwierig, ja fast unmöglich, auf experimentellem Wege zu entscheiden, welche von diesen beiden Formeln die richtigere ist. Ich bin geneigt, der ersteren als der einfacheren den Vorzug zu geben, umsomehr als die Annahme, daß ein Theil des Kupfers als Einfach-Schwefelkupfer in der Verbindung enthalten sey, nach den unter 6 und 7 angeführten Thatsachen, eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Unter Einführung der neueren Atomgewichte gestaltet sich diese Formel so:



oder in typischer Fassung:



	Berechnet:	Gefunden:
$\text{K}_2 = 78,26$	17,28 Proc.	16,90
$\text{Fe} = 56$	12,37 "	13,24
$\text{Cu}_3 = 190,5$	42,08 "	42,10
$\text{S}_4 = 128$	28,27 "	28,18
452,76	100,00.	

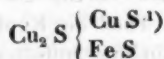
Die Zusammensetzung der Verbindung ihren näheren Bestandtheilen nach berechnet sich aus den gefundenen Metallwerthen zu:

		Schwefel	
Schwefelkalium	23,81 Proc.	6,91	1
Einfach-Schwefeleisen	20,80 "	7,56	1,09
Halb-Schwefelkupfer	35,13 "	7,07	1,02
Einfach-Schwefelkupfer	21,10 "	7,07	1,02
	100,84	28,61.	

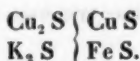
Gefundener Schwefelgehalt 28,18.

Die nahe Beziehung, in der diese Verbindung zu dem natürlichen Buntkupfererz steht, ergibt sich aus folgender Betrachtung:

Drückt man die Zusammensetzung des Buntkupfererzes aus durch die nicht unwahrscheinliche Formel



so kann für die der neuen Verbindung der folgende Ausdruck gegeben werden:



Die letztere ließe sich demnach auffassen als Buntkupfererz, verbunden mit den Elementen des Schwefelkaliums.

1) Siehe Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie S. 114.

Bezüglich der Eigenschaften und des Verhaltens derselben möge noch Folgendes bemerkt werden. Sie giebt zerrieben ein schwarzes Pulver und ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich luftbeständig; bei längerem Liegen an der Luft erblinden indeß die Kryställchen oberflächlich und geben dann bei der Behandlung mit Wasser eine schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit. Von kalter verdünnter Salzsäure wird die Verbindung wenig verändert, von concentrirter beim Erwärmen unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zersetzt mit Hinterlassung von Halb-Schwefelkupfer und etwas Schwefel. — Beim starken und anhaltenden Erhitzen im Wasserstoffstrome verliert sie unter Bildung von Schwefelwasserstoff $\frac{1}{3}$ ihres Schwefelgehaltes. 0,561 Grm. verloren, auf diese Weise behandelt, 0,019 Grm. Schwefel = 3,38 Proc. Die Theorie verlangt einen Verlust von 3,54 Proc.

Die Zersetzung verläuft also wohl nach der Gleichung:

$$2K_2S, 2FeS, 2Cu_2S \{ Cu_2S_2 + H_2 = H_2S + 2K_2S + 2FeS + 3Cu_2S.$$

Dem Reductions-Rückstande, einem schwach zusammengeinterten, schwarzbraunen krystallinischen Pulver, wird schon durch verdünnte Salzsäure das Natrium und der größte Theil des Eisens unter Auftreten von Schwefelwasserstoff entzogen.

9. Natriumeisenkupfersulfuret-Kupfersulfid.

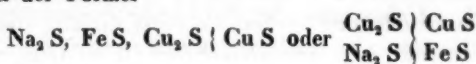
Diese Verbindung wird auf ganz ähnliche Weise wie die entsprechende Kalium-Verbindung erhalten, nur daß anstatt der Pottasche eine entsprechende Quantität trockner Soda anzuwenden ist. Die erkaltete Schmelze giebt bei der Behandlung mit Wasser, indem sich mit dem Natriumpolysulfuret etwas Schwefeleisen löst, eine tief smaragdgrüne Flüssigkeit unter Hinterlassung zahlreicher, dunkel broncegelber Krystallblättchen, die von einem gewöhnlich beigemengten lockeren schwarzen Pulver (Schwefeleisen?) durch fortgesetztes Schlämmen getrennt werden müssen. ¹⁾

1) Es ist, selbst bei anhaltendem Schlämmen, schwierig, die letzten Spuren dieser schwarzen, jedenfalls eisenreichen Substanz von den Krystallen

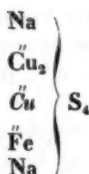
Die Analyse der broncefarbenen Krystalle hat Folgendes ergeben:

- 1) 0,545 Grm. gaben 0,115 Grm. Eisenoxyd und 0,310 Grm. Halb-Schwefelkupfer.
- 2) 0,278 Grm. gaben, mit Salpeter und Kali geschmolzen, 0,609 Grm. Baryumsulfat.
- 3) 0,528 Grm., durch Salzsäure und wenig Salpetersäure zersetzt, gaben 0,300 Grm. Halb-Schwefelkupfer, 0,110 Grm. Eisenoxyd und 0,179 Grm. Natriumsulfat.

Diese Zahlen führen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, zu der Formel



oder in typischer Form



Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
Na ₂ = 46	10,94 Proc.	—	—	10,98
Fe = 56	13,32 "	14,77	—	14,58
Cu ₃ = 190,5	45,30 "	45,50	—	45,45
S ₄ = 128	30,44 "	—	30,09	—
	<hr/> 420,5			
	100,00.			

Es zeigt sich also diese Verbindung der unter 8 beschriebenen Kalium-Verbindung durchaus analog constituirt.

Sie bildet broncegelbe, lebhaft metallglänzende, äußerst dünne Krystallblättchen von 2- und 1gliedrigem Habitus die häufig durchbrochen und an den Rändern kammartig eingeschnitten erscheinen. Das Pulver derselben ist dunkel schwarzbraun. Bei längerem Liegen an der Luft werden

zu trennen. Hierin mag es begründet seyn, daß bei den folgenden Analysen ein nicht unerheblicher Ueberschuß an Eisen gefunden wurde.

sie matt und ertheilen dann, mit Wasser behandelt, diesem schwach alkalische Reaction.

Ihr sonstiges Verhalten stimmt mit dem der Kalium-Verbindung so nahe überein, daß nichts Besonderes darüber angeführt zu werden braucht.

Berlin, im September 1869.

(Fortsetzung in einem der nächsten Hefte.)

VII. Ueber die oberflächliche Spannung der Flüssigkeiten;

von Hrn. G. Van der Mensbrugghe,

Repetent an d. Universität zu Gent.

(Aus einem Schreiben an d. Herausgeber.)

— Im CXXXVII. Bande (S. 362 bis 377) Ihres geschätzten Journals, beschreibt Hr. Lüttge sehr interessante Versuche über die Verbreitung der Flüssigkeiten auf einander, und erklärt dieses Phänomen durch die Verschiedenheit der oberflächlichen Spannungen der vorhandenen Flüssigkeiten. Erlauben Sie mir Ihnen anzukündigen, daß ich genau dieselbe Theorie in einer neulich am 5. Juni der Akademie von Brüssel mitgetheilten Abhandlung (*Sur la tension superficielle des liquidités considérés au point de vue de certains mouvements observés à leur surface*) auseinandergesetzt und durch zahlreiche Versuche bestätigt habe. In dieser Abhandlung, welche eben unter der Presse ist, leite ich vom allgemeinem Satze der oberflächlichen Spannung der Flüssigkeiten verschiedene Folgerungen ab, welche sofort über die Wirkungen eines festen Körpers oder einer Flüssigkeit auf die naheliegende Oberfläche einer anderen Flüssigkeit Aufschluß geben, sowie auch über die Bewegungen, welche stattfinden, wenn man mit dieser Oberfläche ein Theilchen eines festen Körpers oder einen Tropfen derselben gewärmten Flüssig-

keit oder einer zweiten Flüssigkeit in Berührung setzt. Also war es mir leicht, nicht nur die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander zu erklären, sondern auch die durch die Kampher- oder Aetherdämpfe auf der Oberfläche des destillirten Wassers erzeugten Centrifugalströme, die durch den Schwefelkohlenstoffdampf auf Terpenthinöl hervorgebrachten Centripetalströme, die so merkwürdige Bewegungen des Kamphers und einiger anderen Substanzen auf reinem Wasser, die scheinbare Abstossung des Wassers und des Alkohols oder des Aethers, die Substitution einer Seifenblase und Eiweißlösungsblase usw.

Sobald meine Abhandlung gedruckt ist, werde ich so frei seyn, Ihnen ein Exemplar zu schicken. Indessen würde ich Ihnen sehr erkenntlich seyn, wenn sie die Güte haben wollten, diesen Brief, sowie folgende Versuche über denselben Gegenstand, Ihren Lesern mitzutheilen.

1. Wenn man auf die Oberfläche destillirten Wassers in einem weiten und sehr reinen Gefäße eine Saponinblase (die Lösung enthält 1 Gewichtstheil Saponin und 60 Theile Wasser) von 30^{mm} bis 40^{mm} Diameter deponirt, so wird ihre Fläche keine hemisphärische: die am Rande der Blase gezogene Tangente bildet mit dem Horizonte einen Winkel von 70° bis 80°. Dieses Resultat stimmt gänzlich mit der Theorie überein: in der That, nennen wir t die Spannung jeder Seite der Blase, T und t' diejenige der äußeren und der inneren Flüssigkeit und α den durch die Tangente am Rande der Blase mit dem Horizonte gebildeten Winkel; so ist, wie man leicht einsehen wird:

$$T = 2t \cos \alpha + t', \quad \cos \alpha = \frac{T - t'}{2t}.$$

In unserem Falle können wir t und t' als gleich annehmen, weil im Innern der Blase die Oberfläche des Wassers mit einer Saponinlösungsschicht bedeckt ist: andererseits haben wir $T = 7,3$ und $t = 4,5$; so ergibt sich:

$$\cos \alpha = \frac{2,8}{9}, \quad \text{oder } \alpha = 74^\circ \text{ (annähernd).}$$

2. Nachdem sich die Saponinblase auf der Wasserober-

fläche, wie eben gesagt, gebildet hat, legen wir auf ihren Gipfel einen großen Seifenwassertropfen; dieser wird sich zunächst ausbreiten, von allen Seiten die Saponinlösung vor sich vertreiben, und endlich eine an die Stelle der ersten tretende Blase bilden. Die Erscheinung ist denjenigen ganz ähnlich, welche Hr. Lüd t g e bei Wasser und verschiedenen Oelen beobachtete, aber die Saponinlösung läßt sich in weit größeren und viel länger dauernden Blasen als letztere Flüssigkeiten aufblähen. In dem beschriebenen Versuche ergibt sich noch ein anderes sehr merkwürdiges Phänomen, in dem, sobald das Seifenwasser mit der äußeren Oberfläche des Wassers in Berührung kommt, die Blase plötzlich so sehr abgeplattet wird, daß der Winkel α nur noch von etwa 45° erscheint. Dieses zweite Resultat ist auch der Theorie gemäß, weil jetzt t und t' den Werth 3 haben, und folglich $\cos \alpha = \frac{4,3}{6}$, $\alpha = 44^\circ$.

Hier muß ich noch diese sehr interessante Eigenthümlichkeit andeuten: daß die Seifenblase, in dem ersten Momente ihrer Bildung, fast immer eine seltsame und gezwungene Form darbietet, weil die Seifenlauge sehr selten in demselben Augenblicke alle die Punkte des Umkreises erreicht, und daher die Blase durch die ungleichen Spannungen sehr unregelmäßig abgeplattet wird.

Die Versuche 1 und 2 können auch mit einer Eiweißlösung deren Spannung 5,7 ist (10 Theile Eiweiß und 1 Theil destillirtes Wasser), gemacht werden.

3. Es befinde sich in einem Eisendrahringe eine Eiweißlösungslamelle; man bringe auf deren Oberfläche einen 60^{mm} bis 100^{mm} langen Seidenfaden (Strängchen von 12 bis 15 ungewirnten Coconfäden), dessen beide Enden zusammengeknüpft sind, und der mit derselben Flüssigkeit getränkt ist; darauf zerreiße man die innere durch diesen Faden begränzte Lamelle; so wird zunächst, wie ich vor drei Jahren gezeigt¹⁾, dieser Faden vollkommen kreisförmig. Wenn man hernach, in einem bei dem Faden gelegenen Punkte der Lamelle,

1) Siehe diese Annalen, Bd. CXXXI, S. 277.

einen grossen Seifenwassertropfen deponirt, so breitet sich dieser bald in eine neue Lamelle aus; zugleich verliert der Faden in den durch diese Seifenlamelle benetzten Theilen seine kreisförmige Krümmung, und erleidet eine ziemlich lebhaft Abstoßung, weil in den andern Theilen des Fadens eine fast doppelte Spannung herrscht.

Wenn man zwei oder mehrere Seifentropfen auf die Eiweißlamelle bringt, kann der ganze Umkreis des gespannten Fadens mit Seifenlösung benetzt werden und die Kreisform sich wieder herstellen.

4. Dupré¹⁾ hat bewiesen, daß der durch eine kugelförmige Blase auf die umschlossene Luft ausgeübte Druck acht Mal dem Quotienten der Spannung durch den Durchmesser dieser Blase gleichkommt; diesem Satze gemäß, wenn man einen Tropfen einer Flüssigkeit mit der Spannung t in Berührung setzt mit einem Punkte einer Blase, deren für jede Seite geltende Spannung T größer ist als t , muß der Druck in allen durch die letztere Flüssigkeit erreichten Theilen um so mehr abnehmen, je kleiner t in Vergleichung mit T ist. Dieser Schluß wird durch folgende Versuche vollkommen bestätigt.

Mit der in einem 25^{mm} weiten Drahtringe gebildeten Lamelle bringe man eine kleine Eiweißlösungsblase in Berührung, während diese geblasen wird; man blase fort bis der Rand der gekrümmten Fläche den ganzen Ring benetzt, und entferne dann das Rohr in welches man geblasen hat; so bildet sich eine biconvexe Linse, welche durch die Ring-Ebene in zwei Hälften getheilt würde; es sey dann auf die obere Hälfte ein Seifentropfen gelegt; alsbald wird sich dieser ausbreiten, und die neue Seifenlamelle sich rasch vergrößern und aufsteigen, indem die untere noch unberührte Lamelle auch etwas gehoben wird, aber eine immer mindere Krümmung darbietet. Die Bewegung beider Flächen hört auf, sobald der Druck überall wieder gleich geworden ist.

Es sey endlich auf denselben Drahtring eine Blase von 30^{mm} Durchmesser gebracht, und der Ring in solcher Weise

1) *Théorie mécanique de la chaleur*, Paris 1869, p. 338.

umgewendet, daß das gröfsere Kugelsegment unten ist; wenn man hernach auf das kleinere Segment einen Seifentropfen bringt, so steigt zunächst die neue an die Stelle der Eiweißblase tretende Lamelle auf, und wird immer gröfser, indem das untere Segment weniger und weniger convex erscheint, bis der innere Druck allenthalben wieder gleichkommt.

VIII. *Nachtrag zu dem Aufsätze: Ueber die Reduction feiner Gewichtssätze etc.;*
von Dr. K. L. Bauer.

In der angeführten Abhandlung (diese Ann. Bd. 137 S. 103) habe ich in den ersten Paragraphen zwei verschiedene zur Reduction der Gewichtssätze taugliche Methoden beschrieben, von denen man die erste als *Methode der Einstellung*, die zweite als *Methode der Schwingungen* bezeichnen könnte. Letztere ist jedenfalls neueren Ursprungs als die erste, aber schon vor Rühlmann z. B. von Bunsen mehrfach angewandt und empfohlen worden und zwar in einer Weise, die vor dem früher von mir erörterten Rühlmann'schen Verfahren entschieden den Vorzug verdient, so daß ich nicht umhin kann, dieselbe hier kurz auseinanderzusetzen und — was von Bunsen nicht geschehen — exact zu begründen. (Vgl. R. Bunsen, Verfahren z. Bestimmung d. spec. Gew. v. Dämpfen u. Gasen, u. a. in Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie 1867, S. 1 bis 18.)

Um aus mehreren aufeinanderfolgenden Ausschlägen des Zeigers dessen Ruhelage zu berechnen, geht man von der Ansicht aus, daß die Schwingungsweite, sobald sie eine hinlängliche Kleinheit erreicht hat, wegen der Widerstände von Luft und Reibung der Zeit proportional abnehme, daß sich also mehrere successive äußerste Zeigerangaben, wenn die Ruhelage bei x , bezeichnen lassen durch:

$$\begin{aligned}
 \text{I} &= x + A &= x + A \\
 \text{II} &= x - (A - k) &= x - A + k \\
 \text{III} &= x + (A - 2k) &= x + A - 2k \\
 \text{IV} &= x - (A - 3k) &= x - A + 3k
 \end{aligned}$$

Will man nun aus den beobachteten Zahlen I, II, III . . . , die Ruhelage x berechnen, so erscheint es am angemessensten, jede der zwischen der ersten und letzten derselben gelegenen sowohl mit der unmittelbar vorausgehenden, als mit der unmittelbar folgenden, in gleicher Weise zu verbinden und demgemäß zunächst die arithmetischen Mittel zu bilden: $(\text{I} + \text{II}) : 2$, $(\text{II} + \text{III}) : 2$, Hierbei macht man die Wahrnehmung, daß letztere abwechselnd den Werth $x + \frac{1}{2}k$ und $x - \frac{1}{2}k$ repräsentiren, bei Addition einer geraden Anzahl derselben die Gröfse k demnach gänzlich verschwinden und ein bekanntes Vielfaches der zu suchenden Gröfse x resultiren mufs. Diefs führt zu der Vorschrift:

Um die Ruhelage x zu finden, beobachte man eine ungerade Anzahl n successiver äußerster Zeigerstellungen: I, II, III, . . . , nehme sodann die nächst kleinere gerade Zahl $(n - 1)$ arithmetischer Mittel: $(\text{I} + \text{II}) : 2$, $(\text{II} + \text{III}) : 2$, . . . und von diesen allen abermals das arithmetische Mittel:

$$\frac{1}{n-1} \left\{ \frac{\text{I} + \text{II}}{2} + \frac{\text{II} + \text{III}}{2} + \dots \right\} = x.$$

Obige Regel befolgte Bunsen, indem er, nachdem das Maximum der Abweichung unter 6 gesunken war, mit einem Fernrohr sieben aufeinanderfolgende äußerste Lagen der Zeigerspitze beobachtete, aus diesen Zahlen — wie unten zu ersehen — die sechs betreffenden arithmetischen Mittel bildete und schließlic von diesen allen abermals das Mittel nahm:

$$\begin{array}{r}
 + 5,9 \\
 - 4,4 \\
 + 5,3 \\
 - 3,9 \\
 + 4,8 \\
 - 3,4 \\
 + 4,4
 \end{array}
 \begin{array}{r}
 + 0,75 \\
 + 0,45 \\
 + 0,70 \\
 + 0,45 \\
 + 0,70 \\
 + 0,50
 \end{array}$$

$$x = \frac{3,55}{6} = + 0,592.$$

Um aus zwei wenig von einander abweichenden Ruhelagen x und x' die Differenz Δ der Belastung in beiden Fällen zu erhalten, bedient man sich nach Bunsen der Gleichung:

$$\Delta = (x - x')\delta,$$

worin δ das vorher experimentell ermittelte kleine Gewicht bedeutet, welches bei der betreffenden Belastung die Ruhelage der Zeigerspitze gerade um einen Skalenheil verschiebt.

Das in meinem citirten Aufsätze S. 106 aufgestellte System von 12 Gleichungen zwischen 13 Gewichtsstücken genügt zur Berechnung einer Reductionstabelle für jene Stücke. Falls es jedoch die Zeit gestattet, wird man wohl thun, die größtmögliche Anzahl von Beziehungen experimentell herzustellen, welche in unserm Falle fast auf das Doppelte von 12, nämlich auf 21 sich beläuft, da für die Stücke 200, 20 und 2 je drei, und für die Stücke 100', 10' und 1" je zwei Gleichungen, statt je Einer, gebildet werden können. Für das Stück 20 z. B. wären außer der mitgetheilten Beziehung $20 = 10' + 10 + 0,0005$ noch die zwei weiteren zu ermitteln:

$$20 = 10' + 5 + 2 + 1'' + 1' + 1 + \text{Corr.}$$

$$20 = 10 + 5 + 2 + 1'' + 1' + 1 + \text{„}$$

und für das Stück 10' außer der gegebenen $10' = 10 + 0,0000$ noch die zweite:

$$10' = 5 + 2 + 1'' + 1' + 1 + \text{Corr.}$$

Die Ableitung der Reductionstabelle würde durch diese vermehrte Zahl von Gleichungen in nichts geändert; man hätte nur die arithmetischen Mittel aller (bei genauen Wägungen jedenfalls nahezu gleichen) für das nämliche Stück sich ergebenden Werthe in die Tabelle einzutragen.

Vielleicht ist es nicht überflüssig, wenn ich bei dieser Gelegenheit noch auf etwas anderes aufmerksam mache. Die in meinem vorausgegangenen Aufsätze ausgesprochene Theoreme bezüglich der durch den Gebrauch unreducirter Gewichtssätze auftretenden Fehler würden an unmittelbarer Klarheit noch gewinnen, wenn statt der Ausdrücke »positiver Fehler«, oder »negatives Fehlermaximum« und dgl. Wen-

dungen benutzt würden, wie diese: »Die dem directen Resultat der Wägung beizufügende *Correction* erlangt ihr positives (negatives) Maximum, wenn etc.« Als die bei der absoluten und bei der relativen Gewichtsermittlung überhaupt auftretenden *Fehler* bezeichnete ich nämlich die Ausdrücke:

$$\Sigma(a + \alpha) - \Sigma a = \Sigma \alpha, \text{ und}$$

$$\frac{\Sigma(a + \alpha)}{\Sigma(m + \mu)} - \frac{\Sigma a}{\Sigma m}.$$

Diefs sind aber factisch nichts anders als die (positiven oder negativen) *Correctionen*, welche den unmittelbaren Wägungsergebnissen Σa und $\Sigma \alpha : \Sigma m$ hinzugefügt werden müssen, um die richtigen Zahlen $\Sigma(a + \alpha)$ und $\Sigma(a + \alpha) : \Sigma(m + \mu)$ zu erhalten.

Einige in meiner citirten Abhandlung stehen gebliebene Druckfehler sind leicht als solche zu erkennen:

S. 107 Z. 1 v. u. lies $x =$, statt $= x$.

S. 110 Z. 6 v. u. lies $a + \alpha'$, statt $\alpha + a'$.

S. 112 Z. 4 v. o. lies 0,9997146, statt 0,9907146.

Wiesbaden, August 1869.

IX. Ueber die specifischen Gewichte basaltischer Laven; von Dr. Mohr.

In Bd. 136 dieser Annalen S. 509 befindet sich eine kleine Notiz des Hrn. Dr. v. Lasaulx über den oben bezeichneten Gegenstand, welche leicht zu mißverständlicher Auffassung führen könnte. Hr. v. L. theilt auf S. 511 eine Anzahl specifischer Gewichtsbestimmungen mit, welche an wirklichen Gesteinen genommen sind. Es unterliegt keiner Frage, daß in einem vulkanischem Ausbruche Schlacken von sehr verschiedenem specifischen Gewichte vorkommen, je nachdem das ursprüngliche Gestein mehr oder weniger der feurigen Einwirkung ausgesetzt war. Die Bimsteine, welche

aus dem Laacher See submarin herausgeworfen sind, haben das geringste specifische Gewicht 2,2 bis 2,3 und es finden sich die natürlichen ursprünglichen Silicate von dem spec. Gewichte 2,56 an, durch alle Formen der Schmelzung und Auflockerung herab, bis zu dem oben angeführten spec. Gewichte des Bimsteins. Es unterliegt also keiner Frage, daß die Abnahme des spec. Gewichtes lediglich von dem Grade des Feuers abhängt, dem das Gestein ausgesetzt war. Die Vorläufer dieser Thatsache finden sich in diesen Annalen vorzüglich in Arbeiten von Prof. Magnus über die Abnahme des spec. Gew. beim Vesuvian durch Schmelzen Bd. 20, S. 477 und beim Granat Bd. 22, S. 393; am schlagendsten in der vortrefflichen Untersuchung Heinrich Rose's über die verschiedenen Zustände der Kieselsäure Bd. 108, S. 1.

Wenn man diese Summe von Thatsachen betrachtet, kann man sich nur wundern, wie Hr. v. L. das eigentliche Verhältniß so vollständig verkennen konnte, daß man nach seiner Darstellung glauben sollte, als wären die dichteren Gesteine durch Contraction beim Erstarren aus den Schlacken entstanden, während doch nur das Eine feststeht, daß die specifisch schweren Silicate durch langes Erhitzen oder Schmelzen einen ansehnlichen Verlust an spec. Gew. erleiden. Es sind deshalb die oben angeführten Gewichtsbestimmungen an Laven ohne allen Werth, und würden nur dann eine Bedeutung erlangt haben, wenn der Verf. dieselben Laven stärkeren Hitzgraden ausgesetzt und dann ermittelt hätte, ob sie noch eine fernere Einbuße an spec. Gew. zeigten. Daß ein geschmolzenes Silicat durch noch so langsames Erstarren ein höheres specifisches Gewicht erlange, ist absolut unbewiesen, und nach den Aeußerungen von Mitscherlich (diese Ann. Bd. 33, S. 340 Anmerk.) sehr unwahrscheinlich; aber ganz sicher steht fest, daß Basalt, Trachyt, Granat, Gneifs, Glimmerschiefer überhaupt alle Silicatgesteine durch Erhitzen an spec. Gewicht abnehmen. Es ist deshalb auch der Ausdruck des Hr. v. L.: »es ergibt sich eine Zunahme des spec. Gewichtes der verschiedenen

vulkanischen Producte« ganz falsch, sondern es muß eine *Abnahme* heißen.

Ebenso heißt es L. c. S. 512: »Wie die Producte basaltischer Art, die wir in diesen Laven vor uns sehen, vom glasigen zum vollkommen krystallinisch-steinigen Erstarrungszustande übergehen, wachsen auch ihre spec. Gewichte und führen uns so in ununterbrochener Scale auf die specifischen Gewichte der echten Basalte.« Diese Art der Darstellung schlägt den Thatsachen ins Angesicht, denn wir können noch heute künstlich aus jedem Basalte jede nur mögliche Auflockerung der Schlacke hervorbringen, aber nicht mehr aus einer Schlacke einen natürlichen Basalt, selbst nicht was sein spec. Gewicht anbetrifft. Unser Schluss hat also einen festen Boden, wenn wir annehmen, daß die leichteren Formen der vulkanischen Producte durch Feuer aus dem schwereren entstanden sind. Die ganze Frage streift nun sehr wohl an eine andere, über die Entstehung des Basaltes, die wir hier nicht in Angriff nehmen, und die auch mit der oben ausgesprochenen Ansicht des Hr. v. L. über das Erstarren des Basaltes aus einer Lave sehr im Widerspruch steht; denn es ist nicht nur das spec. Gewicht, welches dagegen spricht, sondern die Gegenwart von Wasser, Spath-eisenstein, kohlen-saurem Kalk, wasserhaltigen Zeolithen, die fast in keinem echten Basalte, wohl aber in den Schlacken und Laven fehlen, mögen dieselben natürliche oder künstliche seyn.

Die Arbeit des Hrn. v. L. gipfelt nun im folgenden Satze: »Somit erscheint die Unterscheidung zwischen Laven und Basalten völlig unbegründet; im Basalte sehen wir die vollkommensten krystallinisch-steinigen Erstarrungsproducte (kohlen-s. Eisenoxydul, Kalkspath?) sie haben auch das höchste specifische Gewicht unter allen gleichgearteten Producten desselben Eruptionspunktes.«

Es ist fast unbegreiflich, wie man zu einem solchen Schlusse kommen kann, wenn man die erwähnten Thatsachen im Auge hat.

Die natürlichen Silicate enthalten ohne Ausnahme 1 bis

3 Proc. Wasser, viele enthalten kohlensaure Verbindungen oder Zeolithe, alle besitzen ein hohes specifisches Gewicht, welches sie gleichzeitig mit Wasser, Carbonaten beim Schmelzen verlieren, und nun soll der Unterschied zwischen dem dichten wasserhaltigen Basalte der Säulen und der porösen Schlacke der Eifel und Auvergne nicht mehr bestehen. Gerade weil wir nach unserm Willen jeden Granit in die immer specifisch leichteren Formen des Bimsteins verwandeln können, ist es unmöglich, daß die dichtere Form aus dem Schmelzflusse hervorgegangen sey. Man braucht nur die zähflüssige, in Fäden anreihbare Masse eines geschmolzenen Feldspathes gesehen zu haben, um, wie Mitscherlich sagt, nicht mehr zu versuchen, den Feldspath durch Schmelzen und Erstarren in Krystallform zu bringen. Die Annahme von dem eruptiven Hervorbrechen des Basaltes wird, außer durch die unverträglichen Bestandtheile seines Gemenges, durch die Art seines Vorkommens widerlegt. Wie könnte der Riesendamm, der fast eine englische Meile ins Meer läuft, und die Fingal's Höhle auf Staffa im Meere zu Säulen erstarrt, und nicht zur lockersten Schlacke aufgetrieben worden seyn.

X. Ueber Emission und Absorption der bei niederen Temperaturen ausgestrahlten Wärme; von G. Magnus.

(Aus d. Monatsber. d. Akad. Juni 1869.)¹⁾

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

1. Die verschiedenen Körper strahlen, bis 150° C. erhitzt, verschiedene Arten von Wärme aus.
2. Es giebt Körper, die nur eine Wärmeart aussenden, andere, die viele ausstrahlen.

1) Diese Notiz hätte eigentlich der in Heft IX, S. 174 vorausgehen sollen.

3. Zu den ersteren gehört das Steinsalz wenn es ganz rein ist. Ebenso wie der glühende Dampf desselben, oder des einen seiner Bestandtheile, des Natriums, nur *eine* Farbe ausstrahlt, ebenso sendet es selbst bei 150° C. nur eine Art von Wärme aus. Es ist monothermisch, wie sein Dampf monochromatisch ist.

4. Das Steinsalz absorbirt die vom Steinsalz ausgestrahlte Wärme in grosser Menge und stärker als die des Sylvins und anderer Wärmearten. Es läßt daher nicht, wie Melloni und Knoblauch behaupten, alle Wärmearten gleich gut durch.

5. Die Absorption durch Steinsalz nimmt mit der Dicke der absorbirenden Platte zu.

6. Die grosse Diathermansie des Steinsalzes beruht nicht auf einem geringen Absorptionsvermögen desselben für die verschiedenen Wärmearten, sondern darauf, daß es nur eine einzige Wärmeart ausstrahlt und folglich auch nur diese eine absorbirt, und daß fast alle andern Körper bei der Temperatur von 150° C. Wärme aussenden die nur einen kleinen Antheil oder gar keine von den Strahlen enthält, welche das Steinsalz aussendet.

7. Der Sylvin (Chlorkalium) verhält sich ähnlich wie das Steinsalz, ist aber nicht in gleichem Maasse monothermisch. Auch bei diesem ist die Analogie mit seinen glühenden Dämpfen oder denen des Kaliums vorhanden, das bekanntlich ein fast continuirliches Spectrum liefert.

8. Der Flusspath absorbirt die reine Steinsalzwärme fast vollständig. Man sollte deshalb erwarten, daß die Wärme, die er aussendet, auch stark vom Steinsalz absorbirt werde. Es gehen indess 70 Proc. derselben durch eine Steinsalzplatte von 20^{mm} Dicke. Mit Rücksicht auf die Summe der Wärme, die der Flusspath aussendet, die mehr als dreimal gröfser als die vom Steinsalz ist, ließe sich diese Erscheinung wohl erklären, doch bedarf dies noch weiterer Untersuchung.

9. Wenn es möglich wäre von der bei 150° C. ausgestrahlten Wärme ein Spectrum zu entwerfen, so würde, wenn Steinsalz der ausstrahlende Körper wäre, dies Spectrum nur *eine* Bande enthalten. Wäre Sylvin zur Ausstrahlung benutzt, so würde das Spectrum ausgedehnter seyn, aber doch nur einen kleinen Theil von dem Spectrum einnehmen, das von der Wärme entstehen würde, die vom Kienrufs ausgestrahlt wird.

XI. *Notiz zu dem Aufsatz: Eine Bestimmung der specifischen Wärme der Luft von*

*F. Kohlrausch*¹⁾;

von Dr. August Kurz,

Prof. d. Maschinenbauschule in Augsburg.

(Aus einem Schreiben an den Herausgeber.)

Jene Abhandlung hat mich ebenso sehr vom experimentellen wie vom theoretischen, vom Standpunkte der Wissenschaft wie der Schule interessirt: und ich suchte mir darum von den dort gebrauchten Formeln genaue Rechenschaft zu geben, die ich in Kürze und mit Anschluss an die gebrauchten Bezeichnungen folgen lasse.

Der anfängliche Zustand der Luft im Recipienten, der momentane nach Vollendung des Kolbenzugs und der schließliche nach Ausgleich der Temperatur dieser, nunmehr im Recipienten und Stiefel eingeschlossenen, Luft mit der Umgebungstemperatur seyen in bekannter Weise formulirt

$$\frac{pv}{273 + \theta} = \frac{(p - y_0)v'}{273 + \theta'} = \frac{p'v'}{273 + \theta} \dots (1),$$

wovon wegen des Späteren namentlich hervorgehoben werde

$$pv = v'p' \dots (2).$$

Aus (1) erhält man

$$\frac{p'}{p' - y_0} = \frac{273 + \theta}{272 + \theta'},$$

oder

$$\frac{y_0}{p'} = \frac{\theta - \theta'}{273 + \theta} \dots (3).$$

(Das Nämliche erhält man, noch etwas einfacher, durch Betrachtung der beiden letzteren Zustände der bloß im Recipienten zurückgebliebenen Luft

$$\frac{(p' - y_0)v}{273 + \theta} = \frac{p'v}{273 + \theta}).$$

Zu meiner Gleichung, wenn man die von Kohlrausch gebrauchte hinzufügt

$$\frac{\theta - \theta'}{273 + \theta} = \frac{p - p'}{p} \cdot \frac{c - c'}{c'} \dots (a)$$

erhält man

$$y_0 = p' \cdot \frac{p - p'}{p} \cdot \frac{c - c'}{c'} \dots (b)$$

1) Diese Ann. Bd. 136, S. 618.

und hieraus

$$\frac{c}{c'} = 1 + \frac{y_0}{p - p'} \cdot \frac{p}{p'} \dots \dots (c).$$

(Die Gleichung (b) des Originals hat im Nenner c statt c' welches als Druckversehen durch die Gleichungen (a) und (c) controlirt wird.)

Um (a) zu erhalten, setze ich das Gewicht der ganzen eingesperren Luftmasse vom anfänglichen Volum v (Recipient) und schliesslichen Volum v' (Recipient plus Stiefel) gleich Eins; dann beträgt die Wärme-Aufnahme innerhalb des zweiten bis zum dritten Zustande

$$c'(\theta - \theta').$$

Diese Wärmemenge wäre in Arbeit verwandelt worden während des ersten bis zum zweiten Zustande, wenn die Luft ($p v$) plötzlich dem geringeren Drucke p' ausgesetzt worden wäre und sich diesem entsprechend auf das Volum v' ausgedehnt hätte; so dafs, wenn in diesem I. Acte keine äufsere Wärme hinzutreten konnte, diese Wärme-Abgabe gleich der Wärme-Aufnahme im II. Acte seyn müfste.

$$c'(\theta - \theta') = A p' (v' - v)$$

($A = \frac{1}{425}$ das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit; ich erinnere gleichzeitig an die noch zu brauchende Constante R des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes in (1) und an die bekannte Relation $c - c' = AR$)

$$\begin{aligned} c'(\theta - \theta') &= A p' v' - A p v \cdot \frac{p'}{p} \\ &= A p v \cdot \frac{p - p'}{p} \text{ vermöge (2)} \\ &= A R (273 + \theta) \cdot \frac{p - p'}{p} \text{ vermöge (1)} \\ &= (c - c') (273 + \theta) \cdot \frac{p - p'}{p} \end{aligned}$$

woraus wirklich die Gleichung (a) sich ergäbe.

Aber man sieht schon, dafs diese theoretischen Annahmen der wirklichen Luftpumpe nicht entsprechen. Die Luft arbeitet nicht, sondern man hat eher den berühmten Joule'schen Versuch vor sich, dafs ein Luftquantum sich in ein Vacuum ausdehnen kann ohne Wärmeverlust. Die reine Theorie läugnet überhaupt die Temperatur θ' .

Augsburg am 4. August 1869.